N° D'ORDRE : 92.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SIMON GROMB

1re *THÈSE.* — ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS EN PHASES SOLIDES

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 mai 1960 devant la Commission d'examen.

MM. BRUS, *Président,*

CHRETIEN, *Professeur à la Faculté des Sciences de Paris,*

ROUSSET, GAY, PACAULT. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1960

N° D'ORDRE : 92.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SIMON GROMB

1re *THÈSE.* — ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS EN PHASES SOLIDES.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 mai 1960 devant la Commission d'examen.

MM. BRUS, *Président,*

CHRETIEN, *Professeur à la Faculté des Sciences de Paris,*

ROUSSET, GAY, PACAULT. } *Examinateurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Doyen ..... BRUS.
Doyens honoraires ..... CHAINE, MERCIER.

Professeurs honoraires.

DAURE	Recteur de l'Académie de Caen
CHAINE	
KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
QUELET	Professeur à la Sorbonne.
PISOT	Professeur à la Sorbonne.
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne.

Professeurs.

MERCIER	Radioélectricité.
DANGEARD	Botanique.
GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végétale.
MILLOUX	Calcul infinitésimal.
CAU	Physique expérimentale.
BRUS	Chimie.
AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
ROUSSET	Physique générale.
ROGER	Mécanique rationelle.
WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
DUFRESNOY	Mathématiques générales.
LAFON	Physiologie animale.
BOUNHIOL	Biologie animale.
SERVANT	Physique.
CALAS	Chimie Organique.
GAY	Minéralogie.
LAMARE	Géologie.
PACAULT	Chimie Physique.
SCHOELLER	Géologie.
DAVID	Biologie végétale.
COLMEZ	Méthodes mathématiques de la Physique.
CAMBAR	Biologie animale.
VIGNEAUX	Géologie.
RIBEREAU-GAYON	Oenologie et Chimie agricole.
RISS	Mathématiques.
GUIZONNIER	Physique
ALLARD	Chimie
PATY	Chimie
SECHET	Botanique
HAGET	Zoologie expérimentale.
BORDES	Anthropologie et Préhistoire.
CREAC'H	Biologie animale.
HOARAU	Chimie Physique.
LAFARGUE	Physique P.C.B.-S.P.C.N.
N.	Chimie minérale.

Maître de Conférences honoraire.... DE PUYMALY.

Maîtres de conférences.

DOLBEAULT	Mathématiques.
LALANDE	Chimie appliquée.
LOUDETTE	Physique M.P.C.
SOURISSEAU	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
CHASTEL	Physique corpusculaire.
MARCHAND	Chimie.
RUAMPS	Physique électronique.
EYME	Botanique.
MAURET	Chimie.
Mme TISON	Calcul des probabilités.
GOURDIN	Physique théorique.
FRAINNET	Chimie.
VALENTIN	Physique.
BLONDEL	Mathématiques M.P.C.
CLASTRE	Cristallographie physique.
LEMANCEAU	Chimie.
PEREZ Y JORBA	Physique P.C.B.-S.P.C.N.
Mme BLANCHETON	Mathématiques.
GOTTIS	Géologie approfondie.
MEYER	Physique théorique.

Secrétaire principal..... ARTIGUELONG.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAÎTRE,

Monsieur le Professeur PACAULT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0022

A MES PARENTS,

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté de Sciences de Bordeaux, sous la direction de Monsieur le Professeur PACAULT. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre respectueux attachement et notre profonde gratitude pour les encouragements et les conseils dont il n'a cessé de nous faire bénéficier.

Nous tenons également à adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur HOARAU pour l'intérêt constant qu'il a toujours porté à nos recherches et l'aide précieuse qu'il nous a apportée.

Nous exprimons notre respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur PASCAL qui a bien voulu être notre parrain auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

Que Monsieur le Professeur GAY trouve ici l'assurance de notre profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il nous a réservé dans son laboratoire et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de nous prodiguer.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique à qui nous adressons nos remerciements.

Nous remercions chaleureusement tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin, Monsieur MAURET, qui a mis à notre disposition l'excellent microphotomètre dont il est l'auteur, nos camarades de laboratoire, qui nous ont entouré de leur amicale sympathie, les techniciens qui ont réalisé avec intelligence et dévouement les appareils dont nous avions besoin.

Ces études conduisent aux grandeurs thermodynamiques caractéristiques des réactions.

Dans une troisième partie, enfin, la technique déjà plus classique des piles à électrolytes solides a été examinée en tant que moyen de détermination des grandeurs thermodynamiques des réactions à l'état solide. On a étudié à titre d'exemple la pile déjà connue :

$$Pb + 2\,AgCl = PbCl_2 + 2\,Ag$$

de manière à montrer dans une étude critique ce qu'on peut attendre d'une telle méthode.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES SOLIDES

A. Chaleurs spécifiques.

Les chaleurs spécifiques des solides ont fait l'objet de très nombreuses théories quantiques et statistiques dont le développement dépasserait le cadre de notre sujet. Nous nous sommes seulement proposés de classer, de façon simple et pratique, les formules théoriques ou empiriques permettant de connaître les chaleurs spécifiques qui sont la base même de tout calcul sur les fonctions usuelles de la thermodynamique.

En effet l'enthalpie H^*, l'énergie interne U^*, l'entropie S^* et l'enthalpie libre G^* des corps solides (*) ont pour expression :

$$H_T^* = H_0^* + \int_0^T C_P\,dT$$

$$U_T^* = U_0^* + \int_0^T C_V\,dT$$

$$S_T^* = S_0^* + \int_0^T \frac{C_P}{T}\,dT$$

$$G^* = H^* - TS^*$$

T est la température absolue. C_P et C_V sont les chaleurs molaires à pression et volume constants; ces chaleurs sont liées par l'équation :

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 VT}{\chi}$$

(*) L'astérisque indique que les fonctions thermodynamiques se réfèrent au corps solide pur.

où V est le volume molaire de la substance, α et χ les coefficients de dilatation et de compressibilité

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Pour les corps solides à la température et la pression ordinaires :

α est compris entre 1.10^{-6} et 20.10^{-6} degré$^{-1}$ et

χ est compris entre 1.10^{-6} et 15.10^{-6} cm^2.kg^{-1}.

I. — *Chaleur spécifique à température ordinaire (loi de Dulong et Petit).*

Loi de Dulong et Petit (1819).

« La chaleur atomique d'un élément solide est égale à 6,2 cal. degré$^{-1}$ à la température ordinaire. »

Cette loi empirique n'est que très approchée et ne peut être employée dans un calcul thermodynamique. Les exceptions à cette loi sont très nombreuses, les plus connues sont :

C_P du bore = 2,86 cal. degré$^{-1}$
C_P du diamant = 1,44 » »

II. — *Variation de la chaleur spécifique avec la température.*

A. — *Formules théoriques.*

1) *Einstein*, en 1907, prenant pour base la théorie des quanta propose :

$$C_V = 3\,R\,E\left(\frac{T}{\theta}\right)$$

$E\left(\frac{\theta}{T}\right)$ = fonction d'Einstein $= \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T}-1)^2}$; θ étant une constante caractéristique du corps.

2) *Formule de Debye* (1912).

$$C_V = 3\,R\,D\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$$

θ_D = température caractéristique de Debye.

La fonction de Debye : $D\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$ a pour expression :

$$D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = \frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{u^3\,du}{e^u - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}$$

où

$$x = \frac{\theta_D}{T} \quad \text{et} \quad u = \frac{h\nu}{kT}$$

Ces deux formules théoriques ne donnent des résultats satisfaisants qu'aux basses températures.

B. — *Formules empiriques.*

1) *Utilisation de paramètres expérimentaux.*

Les chaleurs spécifiques des corps sont souvent données sous la forme :

$$C_p = a + bT + cT^{-2}$$

a, *b*, *c* étant des constantes empiriques dépendant de la substance et du domaine de température.

Les valeurs de ces constantes sont données dans des tables, ainsi que l'erreur maximum sur la valeur de C_p, qu'elles permettent de calculer (1 % à 5 % suivant les cas).

Les tables les plus connues sont celles de KELLEY (7).

2) *Utilisation de la loi de Neumann et Kopp.*

La loi de NEUMANN et KOPP (1865) est une loi d'additivité des chaleurs spécifiques des solides :

— la chaleur spécifique d'un composé solide est égale à la somme des chaleurs spécifiques des constituants.

Le tableau I montre la différence entre les chaleurs spécifiques molaires (en cal.degré$^{-1}$) données par l'expérience (8) à 25° C et celles calculées par additivité pour les carbonates et les sulfates de certains métaux.

Ainsi, à partir des chaleurs spécifiques de $BaCO_3$, $BaSO_4$ et Ba, nous avons calculé les chaleurs dues à la présence des groupements CO_3 et SO_4 dans les corps solides :

$$\begin{matrix} C_{BaSO_4} = 24{,}3 \\ C_{BaCO_3} = 20{,}4 \\ C_{Ba} = 6{,}30 \end{matrix} \quad \text{d'où} \quad \begin{matrix} C_{SO_4} = 18{,}0 \\ C_{CO_3} = 14{,}1. \end{matrix}$$

L'addition de nC_{Me} à C_{SO_4} et C_{CO_3} a donné $C_{SO_4Me_n}$ et $C_{CO_3Me_n}$.

TABLEAU I

Métal	Carbonates		Sulfates	
Me	calc.	exp.	calc.	exp.
Na	27,7	26,4	31,6	30,5
K	28,0	29,9	31,9	31,1
Ag	26,3	26,8	30,2	31,4
Mg	19,8	18,0	23,7	23,0
Ca	20,4	19,6	24,3	23,8
Pb	20,5	20,9	24,4	24,9

Ce tableau montre que la loi d'additivité se vérifie à mieux de 10 % près.

Cette additivité se conservant avec la même approximation aux températures supérieures à 25° C, elle peut être éventuellement utilisée pour avoir la chaleur spécifique d'un composé en fonction de la température. ULICH (9) a utilisé cette méthode pour évaluer certaines enthalpies libres de formation encore mal connues; les résultats ne sont cependant satisfaisants que si les points de fusion des composés et des éléments correspondants ne sont pas trop éloignés.

3) *Utilisation de la température de transition de phase.*

La température de transition de phase peut être utilisée pour connaître la variation de C_p avec la température.

KELLEY (10) admet qu'à la première transition de phase (qui peut être une transformation ou une fusion), la chaleur atomique a pour tous les éléments la même valeur :

$$C_p = 7{,}25 \text{ cal.degré}^{-1}.$$

En supposant de plus, que C_p croît linéairement avec T et connaissant C_p à 298° K et la température de transition, il est possible de déterminer les constantes A et B de la formule :

$$C_p = A + BT.$$

Exemple: CdO.

Chaleur molaire à 298° K : 10,33 cal.degré$^{-1}$

Premier point de transition = point de fusion 1 658° K.

D'après la règle précédente :

A 1658° K, $C_{p\,CdO} = 2 . 7{,}25 = 14{,}5$ cal.degré$^{-1}$.

Les deux valeurs de C_p donnent :

$$C_p = 9{,}41 + 3{,}07 . 10^{-3} T.$$

Alors que la formule expérimentale est :

$$C_p = 9{,}65 + 2{,}08 . 10^{-3} T.$$

La constance de C_p à la première transition de phase est, en fait, très approximative. Il semble que la loi de NEUMANN-KOPP donne généralement des résultats meilleurs que ceux obtenus par cette méthode.

4) *Formule de Nernst-Lindeman* (1911).

$$C_V = \frac{3R}{2} E\left(\frac{T}{\theta}\right) + E\left(\frac{2T}{\theta}\right).$$

Cette formule qui donne C_v au moyen de la fonction d'Einstein E et d'une température caractéristique θ, n'a aucun support théorique.

D'après certains auteurs, elle rend bien compte de la variation de C_v dans tous les domaines de températures. Elle semble très peu utilisée.

III. — *Variation de* $(C_p - C_v)$ *avec la température.*

Nous avons vu au début du chapitre la formule thermodynamique :

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2}{\chi} VT$$

— *Gruneisen* (1908) simplifie cette formule en tenant compte du fait que, au moins pour les métaux, α est proportionnel à C_p de façon indépendante de T. Comme χ et V varient peu en fonction de T on peut donc écrire :

$$C_p - C_v = ATC_p^2$$

A = constante dépendant du métal.

— Lindemann (1910) montre que si T_f est la température de fusion d'un métal :

$$C_p - C_v = 0{,}0214\, C_p^2 \frac{T}{T_f}.$$

— Lindemann et Nernst (1910) ont enfin proposé une formule purement empirique et assez satisfaisante :

$$C_p - C_v = aT^{3/2}.$$

B. Enthalpie.

Entre l'enthalpie molaire H^*, la température T, le volume molaire V^* et la chaleur molaire C_p, il existe les relations bien connues :

$$\frac{\partial H^*}{\partial T} = C_p \qquad (1)$$

$$\frac{\partial H^*}{\partial P} = V^* - T\left(\frac{\partial V^*}{\partial T}\right)_p \qquad (2)$$

D'autre part, le volume molaire V^* peut s'exprimer en fonction du coefficient de compressibilité (*) :

$$V^* = V_0^*(T)\,(1 - \chi_p')$$

(*) Le coefficient χ' défini ici par $\chi' = -\frac{1}{V_0^*}\frac{\partial V^*}{\partial P}$ est légèrement différent du coefficient de compressibilité employé généralement en thermodynamique $\chi = -\frac{1}{V^*}\frac{\partial V^*}{\partial P}$.

$V_0^*(T)$ étant le volume molaire du solide extrapolé à $P = 0$.

Les formules (1) et (2) permettent de calculer $H^*(P, T)$:

$$H^*(P, T) = H_{00}^* + \int_0^T C_p(T, 0)\, dT + \int_0^P \left[V^* - T\left(\frac{\partial V^*}{\partial T}\right)_p\right] dP \qquad (3)$$

Dans cette formule :

H_{00}^* est l'enthalpie lorsque $T = 0$ et $P = 0$,

$C_p(T, 0)$ est la chaleur molaire du solide à la température T et extrapolée à $P = 0$.

L'équation (3) peut encore s'écrire :

$$H^*(P,T) = H_{00}^* + \int_0^T C_p(T, 0)\, dT + \int_0^P V^*(1 - \alpha T) dP$$

avec $$\alpha = \frac{1}{V^*}\left(\frac{\partial V^*}{\partial T}\right)_p$$

Si on se limite aux pressions usuelles, on peut considérer α et χ' comme indépendants de P :

$$H^*(P, T) = H_{00}^* + \int_0^T C_p(T, 0)\, dT + V_0^*(T)(1 - \alpha T)\left(1 - \frac{\chi' P}{2}\right) \qquad (4)$$

Puisque $\chi' P \ll 1$ et $\alpha T \ll 1$, H^* dépend de la pression par le terme $PV_0^*(T)$. Mais ce terme est très petit ($V_0^* P \lesssim 0{,}5$ à 1 cal.mole^{-1}). Au contraire, la variation de H^* avec la température est très sensible ($C_p \lesssim 6$ cal.mole^{-1}).

Il en résulte que l'on peut en général se limiter à la formule approchée :

$$H^*(T) = H_{00}^* + \int_0^T C_p(T, 0)\, dT.$$

Dans cette approximation l'enthalpie est donc indépendante de la pression.

C. Entropie.

A partir des formules

$$\frac{\partial S^*}{\partial T} = \frac{C_p}{T}$$

$$\frac{\partial S^*}{\partial P} = -\frac{\partial V^*}{\partial T}$$

on obtient en considérant encore α et χ' comme indépendants de la pression P :

$$S^*(P, T) = S_{00}^* + \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} dT - V_0^*(T)\alpha P\left(1 - \frac{\chi' P}{2}\right) \qquad (5)$$

Aux pressions usuelles le dernier terme de droite peut être négligé comme précédemment et :

$$S^*(P, T) = S^*_{00} + \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} \, dT$$

L'entropie d'un corps solide est donc sensiblement indépendante de la pression.

D. Enthalpie libre.

L'enthalpie libre étant la fonction thermodynamique la plus utilisée en chimie, il convient d'étudier de façon plus détaillée sa dépendance vis-à-vis de la pression.

I. — *Calcul de G* en fonction du coefficient de compressibilité.*

Portons les valeurs de S* et H* obtenues dans (4) et (5) dans la formule :

$$G^* = H^* - TS^*$$

On obtient :

$$G^*(P, T) = \left[H^*_{00} + \int_0^T C_p(T, 0) \, dT - T \int_0^T \frac{C_p(T, 0)}{T} \, dT \right] + PV^*_0(T) \left(1 - \frac{\chi' P}{2} \right)$$

Ou encore en désignant par $\eta_i(T)$ le terme entre crochets :

$$G^*(P, T) = \eta_i(T) + PV^*_0(T) \left(1 - \frac{\chi' P}{2} \right) \qquad (6)$$

Cette formule peut être comparée avec celle obtenue pour le gaz parfait

$$G(P, T) = g^o(T) + RT \, \mathrm{Log} \, P$$

$g^o(T)$ étant l'enthalpie libre molaire du gaz à la température T et à la pression d'une atmosphère (*).

L'enthalpie libre du solide dépend de la pression P par le terme $PV^*_0\left(1 - \frac{\chi' P}{2}\right)$, c'est-à-dire varie pratiquement linéairement avec P, tandis que dans le cas du gaz parfait elle varie comme logarithme de P.

Dans l'équation (6), le terme dû à la pression peut être négligé aux pressions usuelles ($P < 100$ atm.), on aura alors la formule approchée :

$$G\ (T) = \eta_i(T).$$

(*) Dans tout ce qui suit, le signe o mis en exposant sur une fonction thermodynamique indique que celle-ci est considérée à la pression de référence d'une atmosphère.

Dans cette approximation, l'enthalpie libre du solide ne dépend pas de la pression.

Les calculs précédents qui explicitent la dépendance des fonctions H*, S*, G*, vis-à-vis de la température ont été développés par Prigogine (*). Ils montrent en quelque sorte numériquement l'influence négligeable des pressions moyennes sur les fonctions d'état des solides.

En nous inspirant maintenant directement des travaux de Gibbs (**), nous allons préciser sur l'exemple de l'enthalpie libre G*(P, T) l'approximation faite lorsqu'on néglige l'effet de la pression.

II. — *Examen plus approfondi de l'approximation faite.*

L'expression différentielle de l'enthalpie libre d'un corps solide :

$$dG^*(P, T) = V^* dP - S^* dT$$

devient à température déterminée ($dT = 0$) :

$$dG^*(P, T) = V^* dP. \qquad (7)$$

La différence entre l'enthalpie libre à la pression P et l'enthalpie libre $G^{*o}(T)$ à 1 atm, s'obtient par intégration de (7) :

$$\int_1^P dG^*(P, T) = \int_1^P V^* dP.$$

En négligeant la variation du volume molaire du solide avec la pression :

$$G^*(P, T) - G^{*o}(T) = V^*(P - 1).$$

Or $V^*(P - 1)$ est de l'ordre de 5 à 10 cal.mole^{-1} pour les pressions de l'ordre de 10 atm.

Par conséquent, dans le domaine des faibles pressions l'enthalpie libre d'un corps solide peut, avec une bonne approximation, être prise égale à $G^{*o}(T)$, valeur qui n'est fonction que de la température.

Supposons maintenant que i corps solides non miscibles soient en équilibre avec leurs gaz, ces derniers ne réagissant pas chimiquement.

La condition d'équilibre s'écrit :

$$\mu_i^s(P, T) = \mu_i^g(P, T) \qquad (8)$$

μ_i^s et μ_i^g étant les potentiels chimiques des solides et du gaz.

Si le mélange gazeux est parfait, on peut écrire

$$\mu_i^g(P, T) = g_i^o(T) + RT \, \mathrm{Log} \, p_i \qquad (9)$$

(*) Ref. 11 page 165.
(**) Réf. 12, page 177.

p_i étant la pression partielle du gaz i dans le mélange gazeux.

D'autre part,

$$\mu_i^s(P, T) = G_i^*(P, T) \qquad (10)$$

puisque chaque corps solide constitue une phase pure.

La condition d'équilibre (8) s'exprime donc à l'aide de (9) et (10) :

$$G_i^*(P, T) = g_i^o(T) + RT \operatorname{Log} p_i \qquad (11)$$

Si on néglige l'effet de la pression sur l'enthalpie libre du solide, c'est-à-dire si l'on écrit :

$$G_i^*(P, T) = G_i^{*o}(T)$$

la condition d'équilibre (11) devient :

$$G_i^{*o}(T) = g_i^o(T) + RT \operatorname{Log} p_i. \qquad (12)$$

On voit que p_i, dans l'approximation faite, ne dépend pas de la pression P. Autrement dit, la pression partielle d'un solide ne dépend que de la température et non de la pression totale, ou bien la pression partielle d'un gaz en présence d'un solide qui lui a donné naissance est égale à la tension de vapeur du solide pur à la température de l'expérience.

Cette propriété est souvent utilisée, mais il ne faut pas oublier que son emploi est subordonné au fait que l'on pose :

$$G_i^*(P, T) = G_i^{*o}(T).$$

La dépendance de p_i avec P peut être déduite par dérivation de (11) par rapport à P :

$$RT \left(\frac{\partial \operatorname{Log} p_i}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G_i^*(P, T)}{\partial P}\right)_T$$

comme

$$\frac{\partial G_i^*(P, T)}{\partial P} = V^*(P, T),$$

on a

$$\left(\frac{\partial \operatorname{Log} p_i}{\partial P}\right)_T = \frac{V^*(P, T)}{RT}$$

III. — *Enthalpie libre aux hautes pressions.*

La variation d'enthalpie libre entre la pression ordinaire et la pression P, à température constante s'exprime par :

$$\Delta^P G^* = \int_1^P d\,G^*(P, T) = \int_1^P V^*\,dP \qquad (13)$$

Or pour quelques corps simples, certains auteurs [13] ont mesuré la variation de volume jusqu'à des pressions de l'ordre de 12 000 kg.cm^{-2}.

Ces variations de volumes sont données sous la forme :

$$V_P^* = V_1^*(1 - a.10^{-7} P + b.10^{-12} P^2).$$

En portant cette valeur dans (13) :

$$\Delta^P G^* = \int_1^P V_1^*(1 - a.10^{-7} P + b.10^{-12} P^2)\,dP$$
$$= V_1^*\left[P - \frac{a}{2}.10^{-7} P^2 + \frac{b}{3}.10^{-12} P^2\right]_1^P$$

La valeur du terme entre crochets est négligeable pour P = 1 atm, d'où

$$\Delta^P G^* = V_1 P\left(1 - \frac{a}{2}.10^{-7} P + \frac{b}{3}.10^{-12} P^2\right).$$

Le tableau II donne les variations d'enthalpie libre $\Delta^P G^*$ que nous avons calculées pour quelques halogénures dont les coefficients a et b sont connus (*) à la température de 30° C.

TABLEAU II

$\Delta^P G^*$ *pour* P = 12 000 kg.cm^{-2} à 30° C.

	a	b	$\Delta^P G^*_{calc.}$
NaBr	49,8	62,1	9 091
NaCl	41,8	50,4	7 672
KBr	65,7	102,5	12 145
KCl	55,2	73,5	10 575

Par conséquent, le terme $\Delta^P G^*$, négligeable à des pressions inférieures à 100 atm., est de l'ordre de + 10 kcal aux environs de 12 000 atm.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LA THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS ENTRE SOLIDES

La thermodynamique de l'état solide semble n'avoir intéressé jusqu'à ce jour qu'un nombre très restreint d'auteurs. Les livres les plus récents d'Hedvall [2], un des éminents spécialistes de la chimie de l'état solide, de Hauffe [14], de Garner [15] et l'excellente revue de Cohn [16] ne consacrent que quelques lignes à l'aspect thermodynamique des réactions entre solides. Depuis les publications anciennes de Van't Hoff [17] et Tammann [18], qui ne traitent d'ailleurs que les équilibres indiffé-

(*) Réf. 13, page 160. Les valeurs de a et b utilisées sont valables pour P exprimé en kg.cm^{-2}.

rents, il semble en effet qu'aucune mise au point n'ait été faite dans ce domaine.

Ceci paraît d'autant plus étonnant que depuis près de vingt ans des travaux théoriques ayant trait à la conductivité électrique, aux phénomènes électroniques [19] et à la diffusion [20, 21] ont été menés de façon intensive, dans le domaine de l'état solide.

Ce délaissement de la thermodynamique de l'état solide peut, semble-t-il, trouver une explication dans la difficulté d'obtenir des résultats quantitatifs (*) nombreux susceptibles d'étayer la théorie.

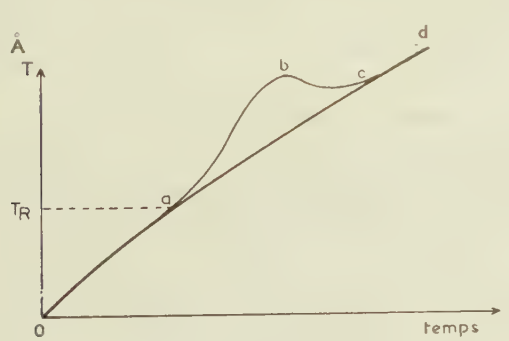
Peu de réactions entre solides peuvent en effet se prêter à une analyse chimique par voie humide, puisque lors de la mise en solution les réactifs dissous peuvent réagir entre eux ou même avec les réactifs insolubles. L'analyse quantitative par les rayons X n'est utilisable que lorsque les corps en présence ne donnent pas un trop grand nombre de raies et d'interprétation des clichés peut être rendue difficile par le fait que les substances formées au cours de la réaction ne sont pas toujours dans un état cristallin pur.

L'analyse magnétique ne peut donner des résultats que dans un nombre de cas très restreint.

Il résulte de la difficulté de l'analyse, de la lenteur des réactions entre solides, que les résultats quantitatifs sont peu nombreux en regard des résultats qualitatifs obtenus par des procédés optiques (changement de coloration, étude au microscope, aux rayons X et infrarouges) et surtout par analyse thermique.

I. — *Analyse thermique. Température de réaction.*

L'analyse thermique figure parmi les premières techniques de détection des réactions entre solides; c'est par cette méthode que nous allons décrire, que Hedvall [22], puis Tammann [18] mirent en évidence un nombre important de réactions.



Lorsqu'on chauffe un mélange de poudres, de manière lente et contrôlée, à partir d'une certaine température, la réaction commence à se faire à une vitesse notable. Par exemple, la chaleur produite par une réaction exothermique ne pourra pas se dissiper dans des conditions isothermes et la température du mélange croîtra plus rapidement que la température extérieure du four.

On obtient une courbe de chauffage de la forme *Oabcd*. Le point d'intersection de cette courbe avec la courbe *Oacd*, obtenue par chauffage du mélange obtenue par chauffage du mélange après réaction, donne la « température de réaction » T_R (Reaktion temperatur, Verpuffungstemperatur), à laquelle la réaction commence à se faire avec une grande intensité.

La méthode de l'analyse thermique différentielle [23] qui est beaucoup utilisée actuellement est une forme raffinée de la même technique.

La « température de réaction » n'est pas déterminée de façon précise puisqu'elle dépend de la masse de produits utilisée, de la vitesse de chauffage et de beaucoup d'autres facteurs expérimentaux, mais sa détermination a permis néanmoins de mettre en évidence et de comparer certains types de réactions en phase solide (*).

Il convient, selon nous, de différencier nettement la « température de réaction », déterminée par analyse thermique qui, rappelons-le, est la température à laquelle celle-ci se fait avec une grande intensité, du « point de réaction », défini par Duhem, qui est la température où la réaction devient analytiquement décelable. On peut s'attendre, en effet, à ce que « la température de réaction » soit notablement plus élevée que le « point de réaction ».

II. — *Domaine thermique des réactions entre solides.*

L'échange des ions dans les mélanges de sels cristallisés à des températures variées a été étudié par Tammann [18]. Celui-ci considère qu'à une température plus ou moins élevée suivant les cas, les oscillations des ions, atomes ou molécules d'une substance sont devenues assez grandes pour que ces particules puissent changer de place. Ce déplacement des particules au sein d'une substance constitue le phénomène d'autodiffusion (Selbstdiffusion). Il est bien évident que l'existence de réactions entre solides est étroitement liée à ce phénomène. Tammann a trouvé pour les sels minéraux une relation empirique, approximative, liant la température T_d où l'autodiffusion commence à se manifester à la température de fusion T_f du sel considéré :

$$T_d \approx 0{,}5\ T_f.$$

(*) Réf. 2, page 107 et réf. 15, page 299.

(*) Hedvall, réf. 2, page 169.

Par conséquent le domaine de températures où les réactions entre sels solides sont possibles, c'est-à-dire le domaine compris entre le « point de réaction » et la température de fusion du mélange s'étendra environ sur 500° pour un mélange fondant vers 1 000 °K. La plupart du temps, d'ailleurs, la température de fusion du mélange est inférieure à 1 000 °K à cause de la formation d'eutectiques et l'étendue de ce domaine se réduit généralement à 300-400°. En fait, pour que la réaction puisse se prêter à une étude facile, il faut que sa vitesse ne soit pas trop faible, ce qui nécessitera des températures d'expériences bien supérieures au « point de réaction ». Par conséquent, une réaction entre solides ne pourra être étudiée que dans un domaine relativement restreint, qui s'étend de la « température de réaction » au point de fusion du mélange.

De nombreux facteurs autres que la nature des solides réagissants peuvent cependant avoir une grande influence sur le « point de réaction », dans certains cas, celui-ci peut même être ramené à la température ordinaire. Parmi ces facteurs, il faut noter :

— la présence d'impuretés,
— la nature des gaz ambiants,
— les facteurs mécaniques : broyage, compression.

L'influence d'impuretés ne peut être étudiée que dans le cadre d'une réaction particulière, par contre, il est possible de faire une étude générale des deux derniers facteurs. Nous allons rappeler brièvement les résultats obtenus par divers auteurs, concernant ces deux facteurs.

A. — *Influence des gaz ambiants.*

L'influence des traces de vapeur d'eau sur les réactions à l'état solide ont préoccupé les auteurs depuis fort longtemps ([24] à [29]). L'ensemble de leurs travaux montre que ces réactions ne peuvent se produire à basse température qu'en présence de vapeur d'eau.

A côté de ces études dispersées, Hedvall (*) et Forestier ([30]) ont étudié, récemment, de façon systématique, l'influence des gaz adsorbés (H_2O, CO_2, O_2, N_2, Ne, He).

D'après ce dernier auteur, les perturbations provoquées dans le réseau cristallin par l'approche d'une molécule de gaz à la surface du solide, expliquent l'existence de réactions bien en dessous des zones de température de diffusion. L'influence du gaz adsorbé sur la vitesse de réaction dépend de la nature du gaz (température de liquéfaction du gaz) et de la quantité adsorbée (pression du gaz).

(*) Réf. 2, page 211.

B. — *Influence du broyage et de la compression.*

De nombreuses réactions ont été obtenues par simple broyage au mortier à température ordinaire ([31] à [33]).

L'action de la compression ([1, 4, 18, 28, 29, 34 à 41]) sur les mélanges poudreux a été étudiée depuis très longtemps. Certains auteurs pensent que la simple compression n'a aucune influence sur la réaction et que seule la forte compression combinée à la déformation peut agir. Il n'existe pas actuellement d'étude fondamentale dans ce domaine, mais notre étude bibliographique nous a permis de dégager les deux points suivants :

— l'action de la compression combinée à une torsion (shearing stress) est beaucoup plus efficace qu'une simple compression.

— certaines réactions peuvent se faire à température ordinaire, c'est-à-dire au-dessous du « point de réaction » sous l'effet d'une simple compression de quelques milliers d'atmosphères.

III. — *Détermination des enthalpies et enthalpies libres standard de réaction.*

1) *Détermination à partir des tables.*

Les enthalpies $\Delta H^{*\circ}$ et $\Delta G^{*\circ}$ de réaction entre sels solides peuvent être calculées par la méthode générale, à partir des enthalpies et enthalpies libres standard de formation des corps purs, valeurs qui sont rassemblées dans les tables ([8]).

Les enthalpies de formation des composés ioniques données par les tables sont souvent elles-mêmes obtenues à partir des enthalpies de formation des ions et des enthalpies de dissolution en solution aqueuse à dilution infinie; il est donc préférable, quand c'est possible, de calculer directement l'enthalpie de réaction à partir des enthalpies de dissolution, on a en effet (*) :

$$\Delta H_{\text{réaction}} = \Delta(\Delta H^{*\circ}_{\text{formation}}) = -\Delta(\Delta H^{*\circ}_{\text{dissociation}})$$

2) *Détermination expérimentale des enthalpies.*

Les enthalpies de réaction ΔH_R peuvent être déterminées par analyse thermique (méthode de Tammann ou analyse thermique différentielle). En effet, la surface délimitée par le crochet de la courbe (surface *abc* de la courbe de Tammann) est proportionnelle à l'enthalpie de réaction que l'on peut, par conséquent obtenir après étalonnage de l'appareil, au moyen de chaleurs de transition ou de fusion connues avec précision.

(*) Kubaschewki, réf. 42, page 206.

Tammann a déterminé de très nombreuses enthalpies de réaction, assez grossièrement, puisque sa méthode ne lui permettait pas de mettre en évidence des enthalpies de réaction inférieures à 5 kcal, tandis que la précision de l'analyse thermique différentielle est de l'ordre de quelques calories.

a) *Systèmes univariants.*

Si le système est univariant, la réaction se fait totalement. Dans ce cas, si la mesure est effectuée à 1 atm l'enthalpie standard de réaction est donnée par la valeur même de l'enthalpie de réaction mesurée ΔH_R :

$$\Delta H_R^{*\circ} = \Delta H_R.$$

b) *Systèmes multivariants.*

La réaction ne se fait pas complètement mais s'arrête à un état d'équilibre. Si ξ_e est le degré d'avancement à l'équilibre, l'enthalpie standard s'obtient facilement par la formule :

$$\Delta H_R^{*0}\, \xi_e = \Delta H_R.$$

3) *Détermination expérimentale des enthalpies libres.*

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta G_R^{*\circ}$ peut être déterminée directement lorsque la réaction conduit à un état d'équilibre, par la mesure de la constante d'équilibre. L'étude de cette méthode fera l'objet de la deuxième partie.

L'enthalpie libre standard peut aussi être obtenue à partir de la mesure de la f.e.m. d'une pile à électrolytes solides, convenablement choisie. L'étude de cette technique et de ses possibilités sera faite dans la troisième partie.

IV. — *Incidence de la loi Neumann-Kopp sur les réactions à l'état solide.*

Au chapitre précédent il a été montré que la loi Neumann-Kopp d'additivité des chaleurs spécifiques ne se vérifie que très approximativement, elle n'en joue pas moins un rôle important dans la thermodynamique de l'état solide.

En effet, si cette loi était rigoureusement valable le ΔC_p intervenant au cours d'une réaction devrait être nul; en fait les déviations à l'additivité auront pour conséquence une valeur de ΔC_p non nulle, mais la plupart du temps négligeable devant les autres termes.

— Ainsi l'enthalpie standard de réaction à la température T a pour valeur :

$$\Delta H_T^{*0} = \Delta H_{298^\circ K}^{*0} + \int_{298^\circ K}^{T} \Delta C_p\, dT.$$

La valeur de l'intégrale, de l'ordre de quelques calories, peut être négligée en regard de $\Delta H_{298^\circ K}^{*0}$; par conséquent, l'enthalpie de réaction est pratiquement indépendante de la température :

$$\Delta H_T^{*0} \approx \Delta H_{298^\circ K}^{*0}.$$

— L'entropie de réaction à la température T, s'écrit :

$$\Delta S_T^{*0} = \Delta S_{298^\circ K}^{*0} + \int_{298^\circ K}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT.$$

Soit, en négligeant la valeur de l'intégrale :

$$\Delta S_T^{*0} \approx \Delta S_{298^\circ K}^{*0}.$$

$\Delta S_{298^\circ K}^{*0}$ peut être décomposé en deux termes :

$$\Delta S_{298\,K^\circ}^{*0} = \Delta S_{0^\circ K}^{*0} + \int_{0^\circ K}^{298^\circ K} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT.$$

Le terme $\Delta S_{0^\circ K}^{*0}$ est égal ou très voisin de zéro. Quant à l'intégrale, sa valeur est voisine de zéro bien que les écarts à la loi d'additivité soient plus importants aux basses températures qu'aux températures ordinaires. D'ailleurs Latimer [43] a récemment donné une systématique permettant de calculer par additivité, l'entropie d'un sel à partir des valeurs entropiques attachées aux anions et aux cations solides; les résultats satisfaisants de Latimer montrent bien que la loi approchée de Neumann-Kopp aux basses températures est encore légitime.

Par conséquent :

$$\Delta S_T^{*0} \approx \Delta S_{298^\circ K}^{*0} \approx 0.$$

— En tenant compte des approximations faites l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta G_T^{*0} = \Delta H_T^{*0} - T\, S_T^{*0}$$

est donnée en valeur et en signe par l'enthalpie de réaction à 298 °K :

$$\Delta G_T^{*0} \approx \Delta H_{298^\circ K}^{*0}.$$

Dans le tableau III ont été rassemblées quelques valeurs numériques concernant les réactions suivantes :

1. $BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$
2. $NaBr + RbCl = NaCl + RbBr$
3. $SrCO_3 + BaO = BaCO_3 + SrO$
4. $2\,AgI + Cu_2S = 2\,CuI + Ag_2S$
5. $Ag_2SO_4 + 2\,ClNa = SO_4Na_2 + 2\,AgCl.$

Pour ces différentes réactions repérées par un numéro, nous avons calculé (*) $\Delta H_{298^\circ K}^{*0}$, $\Delta S_{298^\circ K}^{*0}$,

(*) Les grandeurs thermodynamiques à 298 °K ont été calculées à partir des valeurs données par les tables [8], les grandeurs à la température T au moyen des chaleurs spécifiques données par Kubaschewski [42] et des chaleurs de transition rassemblées dans les tables [8].

$\Delta G^{*0}_{298^\circ K}$ et ΔH^{*0}_T, ΔS^{*0}_T, ΔG^{*0}_T correspondant à la température T indiquée dans la deuxième colonne.

TABLEAU III

N°	T° K	$\Delta H^{*\circ}{}_{298\ ^\circ K}$ kcal	$\Delta S^{*\circ}{}_{298\ ^\circ K}$ cal.degré$^{-1}$	$\Delta G^{*\circ}{}_{298\ ^\circ K}$ kcal	$\Delta H^{*\circ}{}_T$ kcal	$\Delta S^{*\circ}{}_T$ cal.degré$^{-1}$	$\Delta G^{*\circ}{}_T$ kcal
1	900	— 1,7	— 1,6	— 1,2	+ 0,4	+ 2,9	— 2,2
2	550	— 2,3	+ 1,3	— 2,7	— 2,3	+ 1,3	— 2,7
3	773	— 7,8	— 0,2	— 7,8	— 7,3	+ 0,7	— 7,8
4	473	+ 8,8	— 2,5	+ 9,4	+ 5,0	— 12,3	+ 10,9
5	523	— 24,7	— 0,7	— 24,5	— 21,7	+ 5,9	— 24,8

— On vérifie tout d'abord que $\Delta S^{*0}_{298\ K}$ a une valeur très faible, au maximum 2 cal.

— La variation de $\Delta S^{*\circ}$ et $\Delta H^{*\circ}$ entre 298° K et T° K est faible pour les réactions n° 2 et 3. Par contre elle est plus importante quand les réactifs subissent des transitions de phases entre 298° K et T° K (réactions n° 1, 4, 5) car les déviations à l'additivité sont alors plus grandes.

— Pour toutes les réactions, les écarts à la loi d'additivité se contrebalancent dans l'expression de $\Delta G^{*0}_T = \Delta H^{*0}_T - T\,\Delta S^{*0}_T$, de telle sorte que l'on a :

$$\Delta G^{*0}_T \lesssim \Delta G^{*0}_{298\ ^\circ K} \lesssim \Delta H^{*0}_{298\ ^\circ K}.$$

Il est important de noter que cette approximation est valable même pour les faibles valeurs d'enthalpie.

V. — *Interprétation au niveau des atomes du sens des réactions entre solides.*

La thermodynamique permet de prévoir grâce à la connaissance du $\Delta G^{*\circ}$ de réaction dans quel sens un mélange de solides peut évoluer au-dessus du « point de réaction » .

Il est cependant possible de prévoir le sens d'une réaction simplement à partir de considérations atomistiques.

Depuis longtemps, en effet, les auteurs ([32]) ont été amenés à postuler, dans le domaine de la chimie de l'état condensé, le principe de l'électroneutralité dans le plus petit volume possible : une réaction à l'état solide, par exemple, se fait en conservant l'électroneutralité du système et dans un sens tel que les gros ions se combinent avec les gros et les petits avec les petits.

Ce principe n'avait jamais été exprimé explicitement jusqu'à récemment, les auteurs se contentaient simplement d'en constater les conséquences. C'est à Weyl ([44]) que revient le mérite d'avoir exprimé, ce principe et d'en avoir limité la portée aux réactions où onterviennent des composés à liaisons essentiellement ioniques.

En effet, tant qu'il est possible de considérer les solides comme formés de sphères rigides chargées électriquement, le principe de l'électroneutralité dans le plus petit volume peut être appliqué avec succès. Considérons par exemple la réaction suivante :

$$NaBr + KCl = NaCl + KBr$$
$$\Delta G^{*0}_{298\ ^\circ K} = -1{,}11 \text{ kcal.}$$

Cette réaction doit se faire entièrement à 400° C puisque aucun des corps réagissants n'entre en solution solide à cette température. L'expérience ([4]) confirme bien que les « paires réciproques » NaBr et KCl se transforment en « paires stables » NaCl et KBr qui correspondent à l'empilement le plus compact possible et à une enthalpie libre minimum.

Par contre, ce principe est en défaut quand la polarisation naturelle des ions devient importante. Dans ce cas le sens de la réaction peut s'expliquer en admettant avec Weyl que c'est la tendance des noyaux positifs des cations à accroître au maximum leur écran d'électrons, qui gouvernera la réaction. Cette tendance dépend de nombreux facteurs tels que la configuration, la charge, la taille du cation, qui jouent parfois en sens inverse. En d'autres termes, les anions les plus polarisables s'uniront aux cations les plus polarisants, sans donner forcément l'empilement le plus compact. C'est ainsi que si l'on applique la théorie de Weyl à une réaction qui sera étudiée en détail plus loin :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$\Delta G^{*0}_{928\ ^\circ K} = -1{,}2 \text{ kcal.}$$

les ions Na^+ et Ba^{2+} ont tous deux la configuration d'un gaz rare, mais Ba^{2+}, divalent, sera plus polarisant que Na^+, monovalent. D'autre part les ions O^{2-} de $(CO_3)^{2-}$ sont plus polarisables que les ions O^{2-} de $(SO_4)^{2-}$, puisque (*) dans le premier cas les ions O^{2-}entourent un noyau C^{4+} tandis que dans le second cas ils entourent un noyau plus chargé S^{6+}. Par conséquent $BaCO_3$ et Na_2SO_4 constituent les paires « stables » dont l'enthalpie libre est effectivement minimum mais qui ne correspondent pas à l'empilement le plus compact.

(*) Smyth., Réf. 45, page 412.

Il faut faire au sujet de la théorie « d'écran » de WEYL et du principe d'électroneutralité quelques remarques.

Tout d'abord, dans le cas où le système étudié ne contient aucune solution solide, c'est-à-dire dans le cas d'un système univariant, il existe une température d'équilibre indifférent T_e au-dessous de laquelle la réaction se fait complètement dans un sens et au-dessus de laquelle la réaction se fait complètement en sens inverse (voir chapitre suivant).

L'application des théories précédentes, au moyen des grandeurs atomistiques déterminées à la température ordinaire donne évidemment le sens de la réaction pour les températures comprises entre T_e et la température ordinaire. D'autre part, dans le cas des systèmes multivariants, les théories atomistiques donneront encore le signe de ΔG^{*0}_R, mais après réaction il y aura coexistence des paires « stables » et « réciproques » dans le rapport donné par la loi d'action de masse. Les paires « stables » seront par conséquent en excès dans la mesure où les énergies d'excès imputables aux solutions solides ne changent pas le signe de ΔG^{*0}_R.

CHAPITRE III

SYSTÈMES UNIVARIANTS

La presque totalité des études sur les réactions entre solides ont été faites sur des systèmes univariants. Comme exemples de tels systèmes, on peut citer :

— la coexistence de deux formes cristallines différentes d'un même corps,

— l'équilibre de quatre corps non miscibles liés par une équation chimique.

Nous étudierons successivement ces deux types de systèmes.

I. — *Système soufre α, Soufre β.*

Chaque phase étant pure, et G* (T, P) étant très peu différent de G^{*o} (T) aux pressions usuelles, l'équation d'équilibre s'écrit :

$$G^{*0}_\alpha (T) = G^{*0}_\beta (T) \qquad (1)$$

D'autre part $G^{*o}(T)$ peut s'exprimer en fonction de la tension de vapeur p du corps considéré à la température T suivant la formule (12) de la page 14 :

$$G^{*o}(T) = g^o(T) + RT \operatorname{Log} p.$$

Donc à l'équilibre,

$$g_\alpha{}^o(T) + RT \operatorname{Log} p_\alpha = g_\beta{}^o(T) + RT \operatorname{Log} p_\beta. \qquad (2)$$

Comme $g_\alpha{}^o$ et $g_\beta{}^o$ se rapportent au soufre à l'état gazeux qui existe sous une seule forme :

$$g_\alpha{}^o = g_\beta{}^o$$

et la condition d'équilibre (2) se traduit par :

$$p_\alpha = p_\beta.$$

On retrouve le résultat déjà bien connu de Van't HOFF (17), à savoir qu'à l'équilibre les tensions de vapeurs des deux variétés sont égales. La température d'équilibre indifférent est pour le système S_α—S_β $T_e = 95{,}4^o$ et l'enthalpie de transition $\Delta H_t = + 0{,}09$ kcal.

II. — *Système* $A_1 + A_2 = A_3 + A_4$.

Soient A_1, A_2, A_3, A_4 des corps solides liés par une équation chimique et ne formant entre eux aucune solution solide. Le système constitué par ces quatre corps est univariant.

A une pression P déterminée, il existe une température d'équilibre indifférent T_e où les quatre corps coexistent. En fait, puisque aux pressions usuelles l'enthalpie libre d'un corps solide est pratiquement indépendante de la pression P, la température T_e ne dépend pas de P, elle est déterminée par l'équation d'équilibre :

$$\Delta G^{*o}(T) = \Delta_F G^{*0}_4 (T) + \Delta_F G^{*0}_3 (T) - \Delta_F G^{*0}_2 (T) - \Delta_F G^{*0}_1 (T) = 0 \qquad (3)$$

où $\Delta G^{*o}(T)$ est l'enthalpie libre de réaction,
$\Delta_F G^{*o}_i$ est l'enthalpie de formation de la substance solide i.

En dessous de la température T_e, la réaction se fait complètement dans un sens; au-dessus de T_e, complètement en sens inverse (*); mais dans les deux cas elle est toujours *exothermique* puisque $\Delta G^{*o} \lesssim \Delta H^{*o}$. C'est une propriété caractéristique des systèmes solides univariants que certains auteurs attribuent à tort à tous les systèmes solides. La condition d'équilibre peut encore s'exprimer en fonction des tensions de vapeurs des corps solides. Considérons, en effet, que les vapeurs de ces corps forment un mélange de gaz parfait :

$$G_i{}^{*o}(T) = g_i{}^o(T) + RT \operatorname{Log} p_i.$$

Donc :

$$\Delta G^{*o}(T) = \Delta g^o(T) + RT \operatorname{Log} \left(\frac{p_3 p_4}{p_2 p_2}\right)_T$$

(*) Van't HOFF (17) avait énoncé ce résultat sous le nom de « loi d'incompatibilité des états condensés ».

et la condition d'équilibre (4) s'écrit :

$$\Delta g^{\circ}(T) = -RT \log \chi_p \qquad (4)$$

en posant :

$$\chi_p = \left(\frac{p_3 p_4}{p_1 p_2}\right)_T$$

χ_p n'est fonction que de la température comme les pressions partielles p_i. Nous avons désigné le rapport des pressions partielles par cette lettre pour le différencier nettement de la constante d'équilibre K_p de la loi d'action de masse. Il n'existe en effet qu'une seule température T_e à laquelle l'équation d'équilibre (4) est vérifiée. Δg° est l'enthalpie libre de réaction en phase vapeur.

En fait, parmi les nombreux systèmes étudiés par Tammann et Hedvall, qui sont tous des systèmes univariants, il ne semble pas que l'existence d'une température d'équilibre T_e ait été jamais mise en évidence. Ces auteurs n'ont fait que constater que les réactions se faisaient totalement.

Examinons de plus près les conditions d'un tel équilibre.

L'équilibre est obtenu quand l'enthalpie libre de réaction est nulle :

$$\Delta G^{*\circ} = \Delta H^{*\circ} - T\Delta S^{*\circ} = 0.$$

Or $\Delta S^{*\circ}$ est en général très faible pour les réactions entre solides. La condition d'équilibre ne pourra donc être vérifiée que si $\Delta H^{*\circ}$ a une valeur suffisamment petite pour pouvoir être contrebalancée par le terme $T\,\Delta S^{*\circ}$.

Mais nous avons vu au chapitre précédent que même pour les faibles valeurs de $\Delta H^{*\circ}$, le terme $\Delta G^{*\circ}$ varie très peu en fonction de la température; il semble donc que l'annulation de $\Delta G^{*\circ}$ ne puisse être obtenue qu'à une température fort éloignée de 298 °K qui doit cependant se trouver à l'intérieur du domaine relativement faible compris entre le « point de réaction » et le « point de fusion » du mélange. Si l'on ajoute la condition fondamentale qu'aucun des composés ne doit intervenir dans une solution solide dans tout le domaine de température compris entre le « point de réaction » et la température T_e, il apparaît que l'observation d'un équilibre indifférent ne peut se faire que dans des conditions très particulières.

Il semble que le système Pb, PbS, Cu_2S, Cu soit le seul système univariant pour lequel la température d'équilibre ait été mise en évidence.

La réaction

$$Pb + Cu_2S = 2\,Cu + PbS \quad \Delta G^{*\circ}_{298\,^{\circ}K} = -1{,}6 \text{ kcal}$$

a été en effet étudiée par Wagner ([46]) au moyen d'une pile à électrolytes solides convenablement choisie. La variation de la f.e.m. de cette pile en fonction de la température a montré que

$$\Delta G^{*\circ} = 0 \text{ à } T_e = 279\,^{\circ}C \pm 4\,^{\circ}C$$

et

$$\Delta G^{*\circ} > 0 \text{ pour } T > T_e.$$

Nous avons essayé de contrôler ces résultats après avoir mis au point une méthode convenable d'analyse chimique. Malheureusement aux environs de la température T_e, les réactions sont extrêmement lentes et l'analyse chimique n'est pas assez précise pour mettre en évidence des traces de réaction.

Dans ce qui précède nous avons supposé que la pression était de l'ordre de grandeur de la pression atmosphérique et n'avait par conséquent aucune influence sur l'enthalpie libre. Par contre, il a été montré plus haut que quelques exemples qu'une pression de 12 000 atm peut affecter l'enthalpie libre de formation des corps d'une dizaine de kilocalories.

Le calcul de l'enthalpie libre de réaction tenant compte de l'influence de la pression au moyen des constantes de la page 14, donne :

$$\Delta G^{*P} = \Delta G^{*\circ} + P\,\Delta V_1 - \frac{P^2}{2}.10^{-7}\,\Delta(aV_1) + \frac{P^3}{3}.10^{-12}\,\Delta(bV_1).$$

Pour la réaction :

$$NaBr + KCl = NaCl + KBr$$

A 303 °K $\quad \Delta G^{*P}$ à P = 12 000 atm. = — 0,96 kcal.
A 298 °K $\quad \Delta G^{*\circ} = -1{,}11$ kcal.

Pour cette réaction, l'action de la pression s'est traduit par une faible diminution de $|\Delta G^{*\circ}|$.

Ne disposant pas dans la littérature des valeurs des coefficients a et b pour des pressions supérieures à 12 000 atm, nous avons supposé la validité de ces coefficients jusqu'à 60 000 atm.

$$\text{A } P = 60\,000 \text{ atm.} \quad \Delta G^{*P} = +0{,}35 \text{ kcal.}$$

En conclusion, il semble que les exemples d'équilibres indifférents à la pression ordinaire se trouvent en nombre limité. Par contre, il serait peut-être possible de mettre en évidence de tels équilibres en combinant l'action de la température et des pressions élevées dans le cas des réactions faiblement exothermiques.

CHAPITRE IV

SYSTÈMES MULTIVARIANTS

Un système composé de corps solides ne peut être multivariant que si au moins deux de ses cons-

tituants forment une solution solide. Ce résultat découle directement de la règle des phases.

Soit en effet n corps solides constituant φ phases et liés par une équation chimique, la variance du système est :

$$V = (n - 1) + 2 - \varphi - n + 1 - \varphi$$

et on a :

$$V > 1 \quad \text{quand} \quad n > \varphi.$$

Le système constitué par A, B, C, D, tel que :

$$A + B = C + D$$

correspond au cas où $n = 4$.

— Si le système comporte deux solutions solides, il est trivariant.

— Si le système comporte une seule solution solide, il est divariant.

Nous allons examiner successivement ces deux cas.

A. Systèmes trivariants.

I. — *Expériences de Tubandt et Reinhold.*

Tubandt et Reinhold (3) étudient l'équilibre

$$2\,AgI + Cu_2S = 2\,CuI + Ag_2S$$

qui s'établit grâce à la formation de deux solutions solides (Cu_2, Ag_2) I et $(Cu_2, Ag_2)S$.

— Deux pastilles de CuI et Ag_2 S sont fortement comprimées et maintenues à une température convenable. Les cations de ces corps étant les seuls ions mobiles, il se produit à travers la surface de contact des pastilles un échange des ions Ag^+ et Cu^+ jusqu'à ce que les solutions solides qui se forment des deux côtés soient en équilibre thermodynamique.

Grâce au fait que la réaction a eu lieu par simple diffusion des cations la surface de contact des deux pastilles n'a subi, après réaction, aucune altération et il est facile de les séparer. La variation de poids de chaque pastille permet de calculer le rendement de la réaction. Cette méthode d'étude des réactions entre solides, utilisée pour la première fois par Tubandt et Reinhold est souvent appelée « méthode des pastilles » ou « méthodes des cylindres » (Pastillen-ou Zylindermethode).

Supposons, avec Tubandt et Reinhold que les solutions solides sont parfaites. La constante d'équilibre K_x relative aux fractions molaires est définie par :

$$K_x = \frac{x^2_{CuI} \cdot x_{Ag_2S}}{x^2_{AgI} \cdot x_{Cu_2S}}$$

doit vérifier les relations :

$$\Delta G^{*o} = - RT \log K_x$$

et

$$\frac{\partial \log K_x}{\partial T} = \frac{\Delta H^{*o}}{RT^2}$$

Les tableaux IV contiennent les résultats des expériences effectuées à 200 °C et 300 °C par Tubandt et Reinhold. Dans les quatre premières colonnes de chaque tableau, figurent les compositions initiales des pastilles exprimées en fractions molaires multipliées par 100. La cinquième colonne contient les constantes d'équilibres calculées par ces auteurs.

TABLEAU IV

Température 200 °C					Température 300 °C				
Ag I	Cu I	Ag_2 S	Cu_2 S	K.10^7	Ag I	Cu I	Ag_2 S	Cu_2 S	K.10^6
	100	100		5,86		100	100		9,82
	100	100		8,54		100	100		8,63
	100	100		6,01		100	100		7,03
24,76	75,24	100		9,43		100	100		10,16
40,01	59,99	100		6,72	18,58	81,42	100		6,00
49,99	50,01	100		12,99	40,07	59,93	100		11,54
60,33	39,67	100		12,40	49,88	50,12	100		7,94
100		70,65	29,35	11,87	61,93	38,07	100		9,51
100		50,17	49,83	19,91	70,43	29,57	100		8,19
100		40,16	59,84	11,43	100	50,32	50,32	49,68	9,28
100		24,96	75,04	8,61	100		40,16	59,84	12,73
100		0,83	99,17	5,61	100		25,11	74,89	7,03
100			100	4,43	100		1,42	98,58	6,14
					100			100	

$K_{200\,°C} = 8{,}22\ 10^{-7}$ $K_{300\,°C} = 8{,}66\ 10^{-6}$

Les plus grandes déviations à la valeur moyenne de K_x ne sont provoquées que par une erreur de 3/10 000 g sur la détermination de Cu. Par application de la formule :

$$\frac{\partial \operatorname{Log} K_x}{\partial T} = \frac{\Delta H^{*o}}{RT^2}$$

avec

$$K_{473^o K} = 8{,}22 . 10^{-7}$$
$$K_{573^o K} = 8{,}66 . 10^{-6}.$$

Nous avons trouvé en accord avec Tubandt et Reinhold :

$$\Delta H^{*o} = + 12{,}7 \text{ kcal.}$$

Mais d'après ces auteurs $\Delta H^{*o}_{298^o K}$ de cette réaction calculé à partir des tables d'enthalpie de formation varie de 11,4 kcal à 13,8 kcal, et la moyenne de ces valeurs (12,6 kcal) correspondrait exactement au ΔH^{*o} trouvé plus haut. Il semble que Tubandt et Reinhold aient utilisé pour ce calcul les tables anciennes de Landolt-Börnstein-Roth. A l'aide de tables plus récentes ([8, 42]), nous avons calculé (*) :

$$\Delta H^{*o}_{298^o K} = + 8{,}82 \text{ kcal} \qquad \Delta H^{*o}_{473^o K} = + 5{,}0 \text{ kcal}$$

La valeur trouvée, $\Delta H^{*o} = + 12{,}7$ kcal est donc en nette discordance avec la valeur théorique à 298° K. Cette divergence ne peut être imputée à de fortes déviations à la loi de Neumann-Kopp puisque l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur calculée est encore plus grand à 473° K.

De plus, le calcul à partir des tables a donné $\Delta G^{o}_{473^o K} = + 10{,}2$ kcal, tandis qu'à partir de $K_{473^o K}$ on obtient :

$$\Delta G^{*o}_{473^o K} = - RT \log K_{473^o K} = + 13{,}2 \text{ kcal.}$$

Néanmoins les expériences de Tubandt et Reinhold peuvent être considérées comme satisfaisantes, compte tenu des erreurs d'expériences et de l'incertitude sur les enthalpies de formation servant de bases aux calculs théoriques.

Tubandt et Reinhold ont étudié par la même méthode l'équilibre :

$$Ag_2Se + Cu_2S = Cu_2Se + Ag_2S.$$

Ils ont trouvé pour :

$$K_x = \frac{x_{Cu_2Se}\, x_{Ag_2S}}{x_{Ag_2Se}\, x_{Cu_2S}}$$
$$K_{483^o K} = 2{,}83 . 10^{-3}$$
$$K_{588^o K} = 1{,}42 . 10^{-2}$$
$$K_{700^o K} = 4{,}82 . 10^{-2}$$

(*) Voir plus haut, page 18.

A partir de ces valeurs, nous avons calculé :

$$\Delta H^{*o}_{483^o K - 588^o K} = + 8{,}7 \text{ kcal}$$
$$\Delta H^{*o}_{588^o K - 700^o K} = + 9{,}0 \text{ kcal}$$

alors que la valeur calculée à partir des tables est :

$$\Delta H^{*o}{}_{298^o K} = + 8{,}8 \text{ kcal.}$$

L'accord semble donc meilleur que pour l'équilibre précédent; malheureusement l'absence de données thermodynamiques sur les sels de sélénium n'a pas permis de calculer $\Delta H^{*o}_{473^o K}$ et $\Delta G^{*o}_{298^o K}$.

La méthode des pastilles est donc une méthode extrêmement intéressante; elle permet l'étude de réactions dont l'analyse serait impossible à faire dans le cas de mélanges poudreux et son exactitude peut difficilement être surpassée pour les études cinétiques, car la réaction est assez lente pour être isotherme tandis que dans le cas de mélanges de poudres la réaction est loin d'être isotherme au-dessus du « point de réaction ».

Le champ d'application de cette méthode est malheureusement très limité car elle ne peut s'appliquer qu'à des sels dont un seul ion est mobile. De plus, il semble que la manipulation et la séparation des pastilles soient des opérations difficiles à réaliser sans affecter la précision des expériences.

II. — *Travaux de Wood.*

Wood et ses collaborateurs ([4, 5, 6, 32, 47]) ont étudié au moyen des rayons X, 60 réactions de double décomposition entre halogénures alcalins.

$$KBr + CsCl = KCl + CsBr \qquad \Delta G^{*}_{298^o K} = - 1{,}28 \text{ kcal}$$

Une étude quantitative a été faite sur l'équilibre : qui s'établit grâce à l'existence des solutions solides Cs (Br, Cl) et K(Br, Cl).

Dans ses premiers travaux ([4, 5]), Wood trouva pour $K_x = \frac{x_{CsBr}\, x_{KCl}}{x_{CsCl}\, x_{KBr}}$.

à 480° C $\quad K_x = 14$
à 400° C $\quad K_x = 20.$

Dans des travaux ultérieurs ([6]) :

à 477° C $\quad K_x = 63$
à 400° C $\quad K_x = 77.$

Cette différence entre les valeurs de K_x résulte d'un écart notable entre les divers dosages. Dans le tableau suivant, sont indiquées à titre d'exemple, les compositions à l'équilibre des mélanges stoe-

chiométriques initiaux, trouvées dans les deux séries d'expérience :

t° C	K_x	CsBr	KCl	CsCl	KBr
480	14	78,9 %	78,9 %	21,1 %	21,1 %
477	63	89,2 %	89,2 %	10,8 %	10,8 %

Wood indique que ces dernières mesures sont plus précises, mais il ne donne pas la raison profonde d'un écart si grand.

Nous avons calculé à partir de ces constantes :

$$\Delta G^{*0}_{480^\circ C} = -4{,}0 \text{ kcal pour } K_x = 14$$
$$\Delta G^{*0}_{477^\circ C} = -6{,}2 \text{ kcal pour } K_x = 77.$$

Ces deux valeurs sont très éloignées de la valeur calculée $\Delta G^{*0}_{298^\circ K}$, qui est égale à — 1,28 kcal. Si on accepte comme valable la dernière valeur donnée par Wood, l'enthalpie libre d'excès due au caractère non parfait des solutions solides s'élève à + 5 kcal.

Les expériences récentes de Mason ([48]) qui retrouve à 445° C une composition d'équilibre donnant K = 14, ne peuvent être prises en considération car cet auteur avait dosé la réaction au bout de 24 h, alors que Wood a montré que l'équilibre n'est atteint qu'après 3 jours de chauffage.

Les 59 autres réactions ont été étudiées qualitativement. Ainsi, à 400° C les réactions :

$$NaBr + KCl = NaCl + KBr \quad \Delta G^{*0}_{298^\circ K} = -1{,}11 \text{ kcal}$$
$$NaBr + RbCl = NaCl + RbBr \quad \Delta G^{*}_{298^\circ K} = -1{,}46 \text{ kcal}$$

ne sont pas « renversables » (*) et l'absence de toute solution solide a été vérifiée aux rayons X.

La renversabilité et l'existence de deux solutions solides ont été observées pour les réactions :

$$KBr + NaI = Na(Br, I) + K(Br, I)$$
$$NaI + RbBr = Na(Br, I) + Rb(Br, I).$$

D'après Wood, quelques autres réactions seraient renversables, mais nous n'avons pas trouvé dans ses travaux des données suffisantes pour vérifier l'existence de solutions solides.

D'ailleurs il ne semble pas que cet auteur ait fait ces études dans un but thermodynamique. Il se borne simplement à constater que les réactions se font généralement dans le sens de la formation de la paire stable (empilement le plus compact) avec une enthalpie ΔH^{*0}_R (ou ΔG^{*0}_R) négative.

(*) Avec Duhem ([49]) nous utilisons ce terme pour caractériser toute transformation telle que rien dans la nature du système ne s'oppose à ce qu'elle se fasse dans un sens ou dans l'autre. Il faut noter que la notion de « renversabilité » est beaucoup moins restrictive que celle de réversibilité.

Il serait intéressant de reprendre quelques réactions étudiées par Wood qui, malgré la présence de solutions solides, ne semblent pas renversables, et en particulier la réaction :

$$KBr + RbI = RbBr + KI \quad \Delta G^{*0}_{298^\circ K} = +1{,}02 \text{ kcal}$$

qui, malgré la présence de solutions solides K (Br, I) et Rb (Br, I) se ferait uniquement dans le sens indiqué, et de plus avec une enthalpie libre ΔG^{*0} positive.

B. Systèmes divariants.

Les systèmes divariants sont caractérisés par la présence d'une seule solution solide.

Quelques réactions renversables étudiées par Wood à 400° C, entrent dans cette catégorie :

$$NaBr + CsCl = NaCl + CsBr \text{ solution Cs(Cl, Br)}$$
$$NaI + CsBr = NaBr + CsI \text{ solution Na(Br, I)}$$
$$RbI + CsBr = RbBr + CsI \text{ solution Rb(Br, I).}$$

Cependant il ne semble pas que des expériences quantitatives aient déjà mis en évidence des équilibres de ce genre.

DEUXIÈME PARTIE

I. — Étude de systèmes divariants (*).

$Ba\,SO_4 + Me_2\,CO_3 = Ba\,CO_3 + Me_2\,SO_4$

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

1. Bibliographie.

En 1885 Spring ([1]) étudia l'effet de la compression sur les réactions à l'état solide. Ses études portèrent sur deux mélanges poudreux :

$$BaSO_4 + 3\,Na_2CO_3 \quad (1)$$

et

$$BaCO_3 + 3\,Na_2SO_4. \quad (2)$$

Chaque mélange était soumis à 6 compressions à 6 000 atm. effectuées à température ambiante et alternées avec des pulvérisations au mortier pour renouveler les surfaces de contact.

Pour les mélanges (1) et (2) Spring trouva respectivement 11 % et 30 % de $BaSO_4$ et $BaCO_3$ trans-

(*) Me représente Na et K.

formés, grâce au seul effet de la compression (*). Il en conclut que les quatre sels solides $BaSO_4$, Na_2CO_3 $BaCO_3$, Na_2SO_4 peuvent être en équilibre chimique.

En 1890, Van't Hoff ([50]) souligne à juste titre que l'existence d'un tel équilibre nécessite la présence d'au moins une solution solide.

En 1907, Perman ([28]) trouve qu'une compression de 8 000 atmosphères exercée sur le mélange

$$BaSO_4 + Na_2CO_3$$

produit un début de réaction.

Le même mélange porté à 300 °C ne réagit pas, mais commence à réagir vers 400 °C.

En 1913 Johnston et Adams ([35]) font une étude critique de l'influence de la pression sur les corps solides et sur les transformations entre solides.

D'après eux, les réactions trouvées par Spring se font lors de la mise en solution au cours du dosage et l'influence de la pression sur les réactions entre solides serait insignifiante.

En 1918 Parker ([33]) trouve que le mélange

$$BaSO_4 + Na_2CO_3$$

réagit à température ambiante par simple broyage au mortier.

Un chauffage à 685 °C pendant deux heures et demi entraîne la transformation de 60 % de sulfate. Comme la réaction ne dépasse pas ce rendement lors d'un chauffage plus long, Parker en déduit qu'un état d'équilibre a été atteint.

En 1924, Balarew ([26]) étudie la réaction

$$BaCO_3 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2CO_3$$

en chauffant Na_2SO_4 et $BaCO_3$ en proportions équimoléculaires pendant 10 jours à 300 °C et 430 °C. Il ne trouve pas trace de réaction.

En 1925, Tammann ([18]) étudie la même réaction. Après 5 mn à 630 °C, le mélange initial n'a pas réagi. Par compression du mélange $BaCO_3 + Na_2SO_4$ à 1 000 atm., à température ordinaire, il obtient de même un résultat négatif. Par contre pour la réaction inverse :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + BaCO_3$$

après chauffage de cinq minutes à 550 °C, il trouve 1,1 % de réaction et 12,9 % à 600 °C.

Tammann conclut que les expériences de Spring qui prouvent l'existence d'un équilibre à l'état solide sont à rejeter. Selon lui, il n'existe aucune solution solide entre les quatre sels et la réaction ne peut se faire que dans le sens de la décomposition du sulfate de baryum.

Le tableau ci-dessus résume cette discussion bibliographique.

La réaction

$$BaSO_4 + K_2CO_3 = K_2SO_4 + BaCO_3$$

a été étudiée par Tammann.

Cinq minutes de chauffage à 600 °C transforment

Réaction étudiée	Conditions	Résultats	Auteur	Date	Référence
		Compression à température ambiante			
$BaSO_4 + 3\ Na_2CO_3$	6 000 atm.	11 % de $BaSO_4$ transformés	Spring	1885	([1])
$+ 2\ Na_2CO_3$	8 000 atm.	quelques %	Perman	1907	([28])
$BaCO_3 + 3\ Na_2SO_4$	6 000 atm.	30 % de $BaCO_3$ transformés	Spring	1885	([1])
$+ 1\ Na_2SO_4$	1 000 atm.	pas de réaction	Tammann	1925	([18])
		Chauffage à pression ordinaire			
$BaSO_4 + Na_2CO_3$	400 °C	début de réaction	Perman	1907	([28])
	600 °C — 5 mn	12,9 % de $BaSO_4$ transformés	Tammann	1925	([18])
	685 °C — 2 h 1/2	60 % de $BaSO_4$ transformés	Parker	1918	([33])
$BaCO_3 + Na_2SO_4$	430 °C — 10 jours	pas de réaction	Balarew	1924	([26])
		Broyage au mortier à température ambiante			
$BaSO_4 + Na_2CO_3$	1/2 heure	2 % de $BaSO_4$ transformés	Parker	1918	([33])

(*) Les résultats de Spring ont souvent été mal interprétés. Ainsi certains auteurs, tels que Perman ([28]), Van't Hoff ([50]) et récemment Wood ([6]), pensent que Spring a obtenu à l'équilibre les proportions suivantes :

$$80\ BaSO_4,\ 80\ Na_2CO_3,\ 20\ BaCO_3,\ 20\ Na_2SO_4.$$

Ces auteurs ne tiennent pas compte des corrections à effectuer sur les pourcentages trouvés, attendu que la réaction se fait lors de la mise en solution du mélange en cours de dosage. Ainsi, aux 80 % trouvés pour la réaction (2), il faut retrancher les 50 % trouvés par Spring pour le mélange n'ayant pas subi de compression. De plus, les deux réactions (1) et (2) ne peuvent déterminer un état d'équilibre, puisqu'elles ne représentent pas des réactions inverses.

Les résultats de Spring ne peuvent donc indiquer que qualitativement l'existence d'un équilibre.

22 % de sulfate de baryum. Elle est donc plus rapide que la précédente.

II. Critique des travaux cités.

Il est curieux de constater que les expériences de Spring qui furent à l'origine de ces nombreux travaux n'aient jamais été refaites intégralement. Seul Perman a obtenu à haute pression quelques résultats qui semblent confirmer ceux de Spring.

Parker montre qu'à 685 °C un équilibre est possible mais il n'a pas essayé de retrouver le même état d'équilibre à partir de la réaction inverse et ne s'inquiète pas de la nécessité de la présence d'au moins une solution solide pour que le système soit multivariant. Tammann affirme même qu'il ne peut y avoir équilibre puisqu'il n'existe aucune solution solide. Pourtant l'existence d'une solution solide $Na_2(CO_3,SO_4)$ à haute température avait déjà été montrée par analyse thermique plus de dix ans auparavant ([51, 52]).

Enfin, tous les auteurs cités emploient une méthode de dosage simple mais très approximative :

— Le mélange des quatre sels : $BaSO_4$, $BaCO_3$, Na_2SO_4, Na_2CO_3 est traité par l'eau froide; les sels de sodium dissous sont séparés par filtration. Certains auteurs pèsent le précipité de $BaSO_4$ après avoir dissous $BaCO_3$ par HCl, d'autres dosent directement les ions carbonates du filtrat.

Ce procédé donne de bons résultats pour les mélanges $BaSO_4 + Na_2CO_3$ mais pour les mélanges $BaCO_3 + Na_2SO_4$ le traitement par l'eau donne lieu à une réaction. Spring note par exemple que lors du dosage de mélanges témoins tels que

$$BaCO_3 + Na_2SO_4,$$

la moitié du carbonate de baryum est transformée.

L'incohérence des résultats obtenus jusqu'à ce jour nous a amené à mettre au point une méthode de dosage convenable et à refaire ces expériences dans des conditions expérimentales mieux déterminées.

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

I. — *Préparation des réactifs.*

Les carbonates de baryum, sodium et potassium et les sulfates de sodium et potassium utilisés sont les produits « Prolabo R.P. ».

Le sulfate de baryum est préparé à partir de l'acide sulfurique et du chlorure de baryum de qualité « R.P. ».

Les sels de lithium sont obtenus à partir des sels purs du commerce par double cristallisation.

Ces produits ont été desséchés jusqu'à poids constant selon les données de Duval ([57]). L'absence d'eau a été vérifiée à la thermobalance du type Chevenard.

Les sels broyés et tamisés pour obtenir des grains de 0,04 à 0,05 mm, ont été desséchés à nouveau pour éliminer l'humidité due au broyage et au tamisage, et conservés jusqu'à leur utilisation à l'étuve à 170°.

II. — *Dosage utilisé.*

On a déjà souligné (*) que le problème du dosage constitue une des difficultés majeures rencontrées dans la chimie de l'état solide. L'étude des réactions

$$BaSO_4 + Me_2CO_3 = BaCO_3 + Me_2SO_4$$

a nécessité la mise au point d'une méthode générale de dosage que nous indiquerons en prenant comme exemple la réaction

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Le dosage du système constitué par les quatre sels intervenant dans cette réaction semble à première vue très simple puisque $BaSO_4$ et $BaCO_3$ sont insolubles dans l'eau et que les deux sels solubles Na_2CO_3 et Na_2SO_4 ne peuvent donner lieu à aucune réaction.

En fait, les résultats obtenus par Spring montrent qu'un pourcentage élevé de réaction peut intervenir, soit parce que les sels de baryum possèdent une légère solubilité; soit parce que les solutions concentrées de sels de sodium peuvent réagir avec des sels insolubles. Avant donc de refaire les expériences sur cette réaction, il a été nécessaire de mettre au point une méthode de dosage satisfaisante.

En accord avec les résultats de Spring, Tammann et Parker le traitement par l'eau froide du mélange $BaSO_4 + Na_2CO_3$ n'a donné naissance qu'à des traces de $BaCO_3$. Par contre, le mélange

$$BaCO_3 + Na_2SO_3$$

donne lieu à une formation importante de $BaSO_4$. Nous avons pensé que cette réaction était due à la solubilité non négligeable de $BaCO_3$ (22 mg l^{-1} à 13 °C) et qu'il était préférable de traiter le mélange poudreux par une solution à 5 % de $(NH_4)_2CO_3$ en

(*) Voir plus haut page 15.

quantité suffisante pour réduire la concentration en sels de sodium.

L'étude de la réaction

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

peut se faire, soit par le dosage de $BaSO_4$ présent dans le précipité, soit par le dosage des ions SO_4^{2-} présents dans la solution. Afin d'obtenir le maximum de précision, le pourcentage de réaction a été déterminé pour chaque expérience au moyen de ces deux dosages simultanés.

Les détails opératoires sont les suivants :

— 1,5 à 2 g de mélange sont traités par 300 cm³ de solution à 5 % de $(NH_4)_2CO_3$, la dissolution de Na_2SO_4 et Na_2CO_3 est facilitée par une agitation énergique pendant trois minutes. Après cinq minutes de repos la solution est filtrée sur verre fritté n° 4.

— Le *filtrat* contient le carbonate et le sulfate de sodium. Il est neutralisé par HCl en présence d'hélianthine, puis additionné de 1 cm³ de HCl pur. Le sulfate de sodium est alors précipité à ébullition par 100 cm³ de $BaCl_2$ à 2 % (précipité n° 1 de $BaSO_4$).

— Le *précipité* composé des carbonate et sulfate de baryum est entraîné dans un bécher, traité par HCl concentré qui dissout $BaCO_3$ à ébullition. Après neutralisation par NH_4OH, la solution étendue à 600 cm³ est légèrement acidifiée, portée à ébullition et lentement refroidie pour que le sulfate de baryum éventuellement dissous par HCl concentré puisse se déposer (précipité n° 2 de $BaSO_4$).

Après deux heures de repos, les précipités n° 1 et n° 2 de $BaSO_4$ sont filtrés sur verre fritté n° 4, desséchés pendant une heure à 170° et pesés (*).

Conformément à ce qui a été dit plus haut, les résultats donnés pour chaque expérience représentent la moyenne des pourcentages obtenus à partir des poids des précipités n° 1 et n° 2.

III. — *Préparation des mélanges de poudres.*

Tous les mélanges ont été préparés dans des conditions rigoureusement identiques. Les sels introduits en proportions convenables dans un flacon sec, ont été mélangés par agitation à la machine à secousses pendant deux heures.

De nombreuses analyses faites sur des prélèvements de mélanges de composition connue ont donné une précision de 1 à 2 %. Cette marge d'erreur comprend donc l'imprécision du dosage même et celle due aux écarts d'homogénéité.

(*) Des expériences préliminaires faites à la thermobalance ont montré que cette durée et cette température de dessiccation sont suffisantes pour obtenir une pesée de $BaSO_4$ à mieux de 2 %.

Pour les études cinétiques, 15 g environ de mélange étaient préparés et les expériences étaient faites avec des prélèvements de 2 g environ.

Pour la détermination des équilibres, afin d'avoir une plus grande précision, les mélanges de 2 g ont été préparés séparément pour chaque expérience

IV. — *Chauffage.*

Les mélanges réactionnels contenus dans de petits creusets de platine étaient chauffés dans un four à régulateur thermostatique A.D.A.M.E.L. (système Chevenard-Joumier). La température était contrôlée au degré près au moyen d'un couple platine-platine rhodié.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA RÉACTION : $BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$

Les résultats obtenus peuvent être classés en quatre parties :

A. — Étude cinétique.
B. — Étude thermodynamique.
C. — Étude de la solution solide $Na_2(SO_4, CO_3)$ par les rayons X.
D. — Action de la compression et du broyage.

A. — Étude cinétique.

Les mélanges poudreux étaient introduits au temps zéro dans le four porté à la température désirée. Au temps choisi pour la fin de l'expérience, les creusets étaient retirés rapidement du four, subissant ainsi une trempe à l'air et refroidie complètement dans un dessicateur. Les réactifs étaient ensuite broyés au mortier et dosés.

I. — *Mélanges stoechiométriques.*

A. — *Mélange* (1 $BaSO_4$ + 1 Na_2CO_3) (fig. 1).

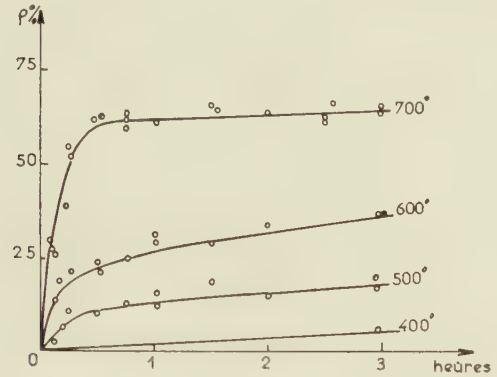
La figure 1 représente en fonction du temps le pourcentage de moles de $BaSO_4$ ayant réagi suivant :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

à 700°, 600°, 500°, 400° C.

La réaction est très rapide à 700°. A 600° C, au bout de 5 mn, nous avons trouvé un rendement de 13,6 % (valeur donnée par Tammann, $\rho = 12{,}9$ %).

La diminution de la vitesse de réaction avec la température est très rapide. A 400°, au bout de 3 h, le rendement est de 5 %. Un chauffage de 15 h à 250° C n'a pas donné de trace de carbonate de baryum.



$Ba\,SO_4 + Na_2CO_3 = Ba\,CO_3 + Na_2SO_4$

Fig. 1.

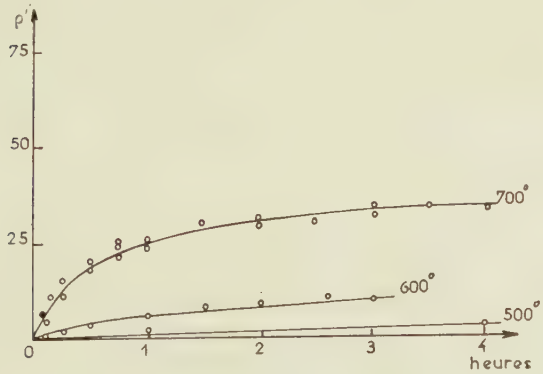
Par conséquent, le « point de réaction », c'est-à-dire la température à laquelle la réaction devient décelable se situe vers 300 °C. La « température de réaction » à laquelle la réaction se fait de façon notable est environ 500° C.

B. — *Mélange* ($1\,BaCO_3 + 1\,Na_2SO_4$) (fig. 2).

Les courbes de la figure 2 représentant le pourcentage ρ' de moles de $BaCO_3$ transformées (*) suivant :

$$BaCO_3 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + Na_2CO_3$$

montrent que cette réaction est beaucoup plus lente.



$Ba\,CO_3 + Na_2SO_4 = Ba\,SO_4 + Na_2CO_3$

Fig. 2.

(*) Dans le cas envisagé des mélanges stoechiométriques, ρ et ρ' sont liés par la relation : $\rho + \rho' = 100$ %.

A 600°, au bout de 5 mn, nous avons trouvé un rendement $\rho = 0{,}5$ %.

Tammann avait trouvé 0,5 % à 630°, mais ce faible pourcentage étant dans la limite de l'erreur expérimentale, il avait conclu que la réaction n'avait pas lieu. Balarew ne trouva pas de réaction après 10 jours de chauffage à 430°.

Le « point de réaction » et la « température de réaction » se situent respectivement vers 450° C et 600° C.

II. — *Mélanges non stoechiométriques.*

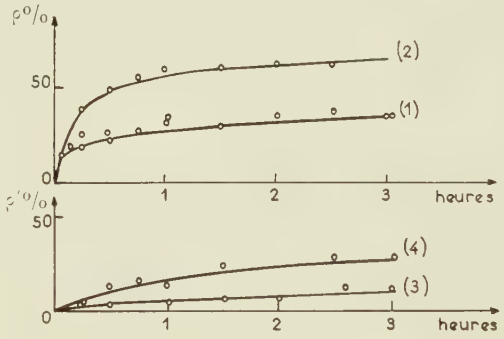
La figure 3 permet de comparer la cinétique à 600° C des mélanges :

et $BaSO_4 + Na_2CO_3$
$BaSO_4 + 3\,Na_2CO_3$

d'une part et des mélanges :

et $BaCO_3 + Na_2SO_4$
$BaCO_3 + 3\,Na_2SO_4$

d'autre part.



Température 600° C

(1) $Ba\,SO_4 + Na_2\,CO_3$
(2) $Ba\,SO_4 + 3\,Na_2\,CO_3$
(3) $Ba\,CO_3 + Na_2\,SO_4$
(4) $Ba\,CO_3 + 3\,Na_2\,SO_4$

Fig. 3.

Les courbes (1) et (2) représentent le pourcentage ρ de $BaSO_4$ transformé, et les courbes (3) et (4) le pourcentage ρ' de $BaCO_3$ transformé, en fonction du temps.

Un excès de Na_2CO_3 et Na_2SO_4 favorise une augmentation de la vitesse de réaction.

III. — *Conclusion.*

La réaction de décomposition du carbonate de baryum quoique beaucoup plus lente que la réaction

de décomposition du sulfate de baryum a été facilement mise en évidence. TAMMANN et BALAREW n'avaient pas obtenu ce résultat, le premier parce qu'il n'avait pas chauffé le mélange pendant un temps suffisant, le second parce qu'il travaillait au-dessous du point de réaction.

L'application des formules habituelles de la cinétique au paramétrage des courbes précédentes n'a pas été possible. Ce résultat n'est pas surprenant vu la complexité de la cinétique des réactions en phase solide où interviennent de nombreux facteurs, tels que la vitesse de diffusion des groupes mobiles, la vitesse de réaction propre qui est fonction des vitesses de germination et de croissance des germes, la grosseur des grains, la nature du gaz ambiant.

Quelques essais ont été faits à l'aide de formules proposées par divers auteurs tenant compte de ces nombreux facteurs, mais les résultats n'ont pas été satisfaisants.

Nous avons préféré délaisser momentanément l'étude cinétique pour nous consacrer plus particulièrement à l'étude des équilibres. En effet, les courbes obtenues à 700 °C pour les mélanges équimoléculaires (fig. 1 et 2) montrent que l'équilibre chimique a été presque atteint puisqu'après trois heures le rendement de la décomposition du sulfate de baryum est de 64 %, tandis qu'après quatre heures, le rendement de la réaction inverse de formation du même sulfate s'élève à 34 %.

B. — Étude thermodynamique.

Les paragraphes qui suivent rendent compte des expériences plus précises faites pour étudier les équilibres en phase solide des mélanges des quatre sels $BaSO_4$, Na_2CO_3, $BaCO_3$, Na_2SO_4.

La composition d'équilibre a été recherchée par étude des deux réactions inverses, en partant de mélanges de compositions ioniques identiques. Par exemple, l'étude des mélanges de SPRING a nécessité le dosage des produits de quatre réactions :

$$BaSO_4 + 3\,Na_2CO_3 = 2\,Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + Ba\,CO_3$$
$$2Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + BaCO_3 = BaSO_4 + 3\,Na_2CO_3$$
$$BaCO_3 + 3\,Na_2SO_4 = 2\,Na_2SO_4 + Na_2CO_3 + BaSO_4$$
$$2\,Na_2SO_4 + Na_2CO_3 + BaSO_4 = BaCO_3 + 3\,Na_2SO_4.$$

La composition d'équilibre de chaque mélange a donc été recherchée au moyen de quatre dosages puisque pour chacune des deux réactions inverses le pourcentage de réaction était déterminé par les deux dosages simultanés de $BaSO_4$ présent dans le précipité et de Na_2SO_4 présent dans le filtrat.

En cours d'expérience, les mélanges étudiés ont été plusieurs fois sortis du four pour être broyés au mortier afin de renouveler les surfaces de contact des grains. Chaque opération de broyage durait environ 15 mn, après lesquelles les réactifs poudreux étaient naturellement remis au four.

Deux séries d'expériences ont d'abord été faites à 700° C, la première sur les mélanges de composition initiale,

$$BaSO_4 + A\,Na_2CO_3$$

la seconde sur les mélanges,

$$BaCO_3 + B\,Na_2SO_4.$$

I. — *Étude réactionnelle des mélanges* $BaSO_4 + A\,Na_2CO_3$ à 700 °C.

La détermination d'un équilibre a été faite à l'aide de deux mélanges :

$$BaSO_4 + A\,Na_2CO_3$$

et

$$(A - 1)Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + BaCO_3.$$

Ces deux mélanges ont la même composition ionique globale; donc, dans l'hypothèse d'un équilibre, ils doivent être le siège de réactions inverses qui les amènent à la même composition d'équilibre.

Soit ρ le rapport du nombre de moles de $BaCO_3$ à l'équilibre (*) au nombre total d'ions SO_4^{2-}; la composition d'équilibre est la suivante :

$$(1 - \rho)BaSO_4,\quad (A - \rho)Na_2CO_3,\quad \rho BaCO_3,\quad \rho Na_2SO_4.$$

Supposons que le mélange des quatre corps ne donne naissance qu'à une seule solution solide $Na_2(CO_3, SO_4)$; si on suppose celle-ci parfaite, (**) la constante d'équilibre de la réaction :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

s'exprime par :

$$K_x = K = \frac{x_{Na_2SO_4}}{x_{Na_2CO_3}} = \frac{\rho}{A - \rho}$$

soit

$$\rho = \frac{K}{K + 1} A$$

Par conséquent, dans l'hypothèse d'une seule solution solide $Na_2(CO_3, SO_4)$, ρ doit varier linéairement avec A.

(*) ρ a ici la même signification que précédemment bien que cette définition ait une forme différente de celle donnée page 27. Il en sera de même pour ρ' dont une définition plus générale sera donnée au paragraphe suivant.

(**) La validité de cette hypothèse sera examinée au chapitre III.

Le tableau I contient les résultats expérimentaux relatifs aux deux réactions inverses. Les valeurs de ρ ont été portées pour chaque réaction, à côté du temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre. Ce temps n'a pas été déduit d'une étude cinétique détaillée qui aurait été trop longue. Pour chaque réaction, 3 à 5 expériences ont été faites suivant la durée. Les temps portés sur le tableau ne peuvent donc être considérés que comme des ordres de grandeurs, une durée de 6 h étant donnée à 2 h près et une durée de 8 jours à 2 jours près environ. Ces durées ne peuvent d'ailleurs être considérées comme des résultats de cinétique habituels où la réaction est abandonnée à elle-même; ici les mélanges ont été plusieurs fois retirés du four pour être broyés, une seule fois pour les durées inférieures à un jour et une fois par jour pour les durées supérieures.

TABLEAU I

A	$BaSO_4 + A\ Na_2CO_3$		$(A-1)\ Na_2CO_3 + Na_2SO_4 + BaCO_3$		ρ moyen
	temps	ρ	temps	ρ	
0,20	3 jours	0,130	4 jours	0,114	$0,122 \pm 0,008$
0,50	6 jours	0,300	7 jours	0,319	$0,309 \pm 0,009$
0,75	6 heures	0,471	2 jours	0,467	$0,469 \pm 0,002$
1,00	2 heures	0,638	3 heures	0,642	$0,640 \pm 0,002$
1,50	4 jours	0,941	6 jours	0,935	$0,938 \pm 0,003$
2,00	6 heures	0,999	6 heures	1,000	1,000
3,00	3 heures	0,997	3 heures	1,000	1,000
5,00	(590°) 12 heures	0,995	(590°) 12 heures	1,000	1,000

Dans la dernière colonne figurent les valeurs moyennes de ρ, calculées à partir des deux réactions inverses.

Pour A = 2, 3, 5 nous n'avons tenu compte que des dosages de la réaction inverse, qui sont plus précis puisque dans les cas les plus défavorables ils n'ont donné que des traces de réaction, impossibles à doser.

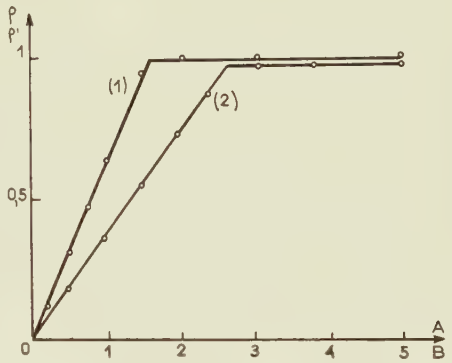
Toutes ces expériences ont été effectuées à 700 °C, sauf pour la dernière réaction, pour laquelle la température de 590 °C indiquée signifie que l'expérience a dû être faite à cette température plus basse, pour éviter la fusion du mélange. L'incohérence apparente des variations du temps avec A s'explique d'ailleurs facilement par la variation du point de fusion avec la composition. Il est en effet raisonnable de penser que la réaction se fait d'autant plus rapidement que la diffusion est plus grande, c'est-à-dire que la température de l'expérience est plus proche de la température de fusion (*).

Jusqu'à la valeur A = 1,50 la précision trouvée pour ρ moyen indique sans aucun doute l'existence d'un équilibre.

La courbe (1) de la figure 4 montre que la fonction $\rho = f(A)$ est représentée par une droite jusqu'à A = 1,6 environ. La mesure de la pente de cette droite donne la valeur de $\frac{K}{K+1}$ puisque :

$$\rho = \frac{K}{K+1} A$$

La valeur trouvée pour K est : K = 1,70.



(1) $Ba\ SO_4 + A\ Na_2\ CO_3$
(2) $Ba\ CO_3 + B\ Na_2\ SO_4$

Fig. 4.

II. — *Étude réactionnelle des mélanges.*
$BaCO_3 + B\ Na_2SO_4$ à 700 °C.

Les deux mélanges suivants ont été étudiés :

$$BaCO_3 + B\ Na_2SO_4$$

et

$$(B-1)Na_2SO_4 + BaSO_4 + Na_2CO_3.$$

Appelons ρ' le rapport du nombre de moles de

(*) Le diagramme précis des points de fusion reste à faire.

$BaSO_4$ à l'équilibre au nombre total d'ions CO_3^{2-}; la composition d'équilibre est la suivante :

$(1 - \rho')BaCO_3$, $(B - \rho')Na_2SO_4$, $\rho' BaSO_4$, $\rho' Na_2CO_3$.

D'où la constante d'équilibre :

$$K_x = K = \frac{x_{Na_2SO_4}}{x_{Na_2CO_3}} = \frac{B - \rho'}{\rho'}$$

et

$$\rho' = \frac{1}{K + 1} B.$$

Par conséquent ρ' doit varier linéairement avec B. Le tableau II rassemble les résultats obtenus.

dosage et les valeurs de ρ' réelles seraient donc 98 % au lieu des 95 % trouvés (*).

La courbe (2) de la figure 4 représente la variation de la fonction :

$$\rho' = \frac{1}{K + 1} B.$$

Jusqu'à B = 2,6 environ, les points s'alignent suivant une droite passant par l'origine dont le coefficient angulaire a donné :

$$K = 1{,}76.$$

Pour des valeurs de B supérieures, ρ' garde une valeur constante aux environs de 98 %.

TABLEAU II

B	$BaCO_3 + B\,Na_2SO_4$		$(B - 1)\,Na_2SO_4 + BaSO_4 + Na_2CO_3$		ρ' moyen
	temps	ρ'	temps	ρ'	
0,20	6 jours	0,074	6 jours	0,072	0,073 ± 0,001
0,50	2 jours	0,176	2 jours	0,171	0,174 ± 0,003
1,00	3 heures	0,358	2 heures	0,362	0,360 ± 0,002
1,50	2 jours	0,537	2 jours	0,543	0,540 ± 0,003
2,00	3 jours	0,723	2 jours	0,717	0,720 ± 0,003
2,40	7 jours	0,870	3 jours	0,878	0,874 ± 0,004
3,00	3 jours	0,941	14 heures	0,951	0,946
4,00	8 jours	0,951	7 jours	0,947	0,949
5,00	8 jours	0,948	8 jours	0,956	0,952

Les mélanges B = 3, B = 4, B = 5, ont été dosés par la méthode habituelle, mais un dosage complémentaire de $BaCO_3$ a été fait, ce dernier dosage étant dans ce cas le plus précis puisque la quantité de $BaCO_3$ présente dans le mélange à l'équilibre est relativement faible. Pour ces trois mélanges, nous avons trouvé une valeur sensiblement constante pour ρ' s'élevant à 0,950. Cependant des dosages témoins effectués sur les mélanges :

$$2\,Na_2SO_4 + BaSO_4 + Na_2CO_3$$
$$3\,Na_2SO_4 + BaSO_4 + Na_2CO_3$$
$$4\,Na_2SO_4 + BaSO_4 + Na_2CO_3$$

ont donné pour ρ' des valeurs comprises entre 96,5 % et 97,5 % au lieu des 100 % attendus, alors que les dosages témoins effectués pour toutes les autres expériences, en particulier sur le mélange :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3$$

ont, comme nous l'avons vu, donné des résultats excellents.

Il faut donc penser que pour ces trois mélanges, 3 % de réaction environ interviennent au cours du

III. — *Interprétation des résultats.*

La courbe (1) de la figure 4 montre que jusqu'à A = 1,6, les points expérimentaux s'alignent sur la droite.

$$\rho = \frac{K}{K + 1} A$$

soit, puisque la valeur moyenne de la constante d'équilibre est K = 1,73,

$$\rho = \frac{1}{1{,}58} A \quad \text{avec} \quad 0 \leqslant \rho \leqslant 1$$

Par conséquent, pour $A \geqslant 1{,}58$, ρ ne peut être égal qu'à l'unité, la réaction doit être complète. Effectivement, pour A = 2, 3, 5, ρ a été trouvé égal à l'unité.

La courbe (2) de la même figure montre que jusqu'à B = 2,6 environ, les points expérimentaux

(*) Des essais avec des solvants sélectifs tels que la formamide et l'éthylène glycol n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

s'alignent sur la droite.

$$\rho' = \frac{1}{K+1} B$$

soit

$$\rho' = \frac{1}{2{,}73} B \quad \text{avec} \quad 0 \leqslant \rho' \leqslant 1.$$

Par conséquent, à partir de B = 2,73, ρ' devrait être égal à l'unité. Les valeurs $\rho' = 0{,}98$ trouvées pour B = 3, 4, 5 ne vérifient donc pas l'hypothèse de départ, à savoir la présence d'une seule solution solide $Na_2 (CO_3, SO_4)$. En fait, nous avons vu que lors des dosages de ces mélanges, il intervenait 3 % de réaction. La détermination de la composition d'équilibre est donc dans ce cas sujette à caution.

Si cependant des expériences ultérieures plus précises (*) confirment les valeurs trouvées, l'interprétation des résultats ne pourra alors se faire qu'en supposant la présence d'une nouvelle solution solide ou d'une solution ternaire.

IV. — *Calcul de l'enthalpie libre de réaction.*

A partir des mélanges initiaux :

$$BaSO_4 + A\,Na_2CO_3$$

et

$$BaCO_3 + B\,Na_2SO_4$$

chauffés à 700° C, les expériences précédentes ont donné successivement comme valeur de la constante d'équilibre des quatre sels :

$$K_x = 1{,}76$$

et

$$K_x = 1{,}70.$$

Nous admettrons par conséquent que dans le domaine où l'hypothèse d'une seule solution solide $Na_2 (CO_3, SO_4)$ est vérifiée, la constante d'équilibre a pour valeur :

$$K_x = 1{,}73 \pm 0{,}03$$

A partir de celle-ci, on déduit :

$$G\Delta^{*\circ}_{973^\circ K} = -RT \operatorname{Log} K_x = -(1\,065 \pm 34) \text{ cal.}$$

(*) Voir la note de la page 30.

Or nous avons calculé à partir des tables (*).

$$\Delta G^{*\circ}_{298^\circ K} = -1{,}2 \text{ kcal}$$
$$\Delta G^{*\circ}_{900^\circ K} = -2{,}2 \text{ kcal.}$$

Il convient de discuter de la validité des valeurs fournies par les tables où la précision n'est généralement pas donnée. Kubaschewski et Evans (42) ont le mérite d'avoir évalué la précision de chaque constante en comparant les résultats issus de différentes sources. Les précisions données pour les corps qui nous intéressent sont :

	$BaSO_4$	Na_2CO_3	$BaCO_3$	Na_2SO_4
$\Delta_F H^{*\circ}_{298^\circ K}$ kcal	$-350{,}2 \pm 5{,}0$	$-273{,}1 \pm 2{,}0$	$-290 \pm 7{,}5$	$-333{,}3 \pm 2{,}0$
$S^{*\circ}_{298^\circ K}$ cal.degré$^{-1}$	$31{,}6 \pm 3$	$32{,}5 \pm 0{,}6$	$26{,}8 \pm 0{,}5$	$35{,}73 \pm 0{,}6$

La précision est mauvaise en comparaison de celle obtenue avec des corps mieux étudiés tels que certains sels de potassium pour lesquels l'erreur varie 0,3 et 1 kcal.

A l'aide des valeurs contenues dans le tableau, on calcule pour la réaction :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$\Delta H^{*\circ}_{298^\circ K} = (0{,}0 \pm 16) \text{ kcal}$$
$$\Delta S^{*\circ}_{298^\circ K} = -(1{,}6 \pm 1{,}5) \text{ cal.degré}^{-1}.$$

De l'aveu même des auteurs, les erreurs sur la détermination des enthalpies de formation indiquées par le tableau précédent ont été évaluées de façon très large.

Nous admettrons donc que l'imprécision sur l'enthalpie libre de réaction $\Delta G^{*\circ}_{298^\circ K}$ est de $\pm$ 10 kcal.

Par conséquent, la valeur expérimentale trouvée peut être estimée en bon accord avec la valeur calculée. Il faut cependant noter que la précision obtenue par nos expériences ne doit pas être surestimée puisque le calcul de l'enthalpie libre est déjà basé sur l'approximation que la solution solide est parfaite.

En fait, le calcul de $\Delta G^{*\circ}_{973^\circ K}$ devrait être fait à partir de la formule :

$$\Delta G^{*\circ}_{923^\circ K} = -RT \operatorname{Log} K_a$$

où K_a est la constante d'équilibre relative aux activités.

$$K_a = \frac{\gamma_{Na_2SO_4}}{\gamma_{Na_2CO_3}} \cdot \frac{x_{Na_2SO_4}}{x_{Na_2CO_3}} = \Gamma \frac{x_{Na_2SO_4}}{x_{Na_2CO_3}}$$

La constance de $\frac{x_{Na_2SO_4}}{x_{Na_2CO_3}} = K_x$ montre par consé-

(*) Voir plus haut page 18.

quent que le coefficient Γ, rapport des coefficients d'activité est constant, résultat bien naturel puisque à l'équilibre la solution solide Na_2 (CO_3, SO_4) a toujours la même composition.

L'imprécision sur les enthalpies libres données par les tables est malheureusement trop grande pour qu'on puisse en tirer l'ordre de grandeur de Γ.

V. — *Variation de K avec la température.*

Le tableau III rend compte des équilibres obtenus pour les mélanges stoechiométriques à 500 °C, 600 °C, 700 °C.

conséquent l'enthalpie libre de réaction à l'état solide et l'enthalpie libre à l'état fondu ne doivent pas présenter de discontinuité.

Si à l'état fondu Na_2CO_3 et Na_2SO_4 sont encore les seuls corps miscibles, l'équilibre obtenu doit suivre les mêmes lois que les équilibres à l'état solide.

Les mélanges équimoléculaires $BaSO_4 + Na_2CO_3$ et $BaCO_3 + Na_2SO_4$ ont été maintenus en fusion 6 h à 800 °C. (*)

Le rendement trouvé

$$\rho = 0{,}595$$

donne

$$K = 1{,}47$$

TABLEAU III

t °C	$BaSO_4 + Na_2CO_3$		$BaCO_3 + Na_2SO_4$		ρ moyen	K	$\Delta H^{700\,°C}_{t\,°C}$ kcal
	temps	ρ	temps	ρ			
800	6 heures	0,590	6 heures	0,600	0,595	1,47	
700	2 heures	0,638	3 heures	0,642	0,640	1,73	
600	8 jours	0,662	16 jours	0,660	0,661	1,95	— 2,0
500	1 mois	0,676	2 mois	0,654	0,665	1,98	— 1,0

Ce tableau contient pour chaque température les valeurs de ρ et les durées des expériences pour les deux réactions inverses. La sixième colonne fournit les valeurs moyennes de ρ à partir desquelles la constante d'équilibre K a été calculée dans la colonne suivante. La dernière colonne contient l'enthalpie de réaction ΔH^{*o} calculée à partir de la formule :

$$\frac{\partial \operatorname{Log} K}{\partial T} = \frac{\Delta H^{*o}}{RT^2}$$

soit en intégrant,

$$\Delta H^{*o} = 2{,}3\, R\, \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1}$$

où :

$R = 2$ cal. degré$^{-1}$
$T_2 = 973$ °K
$K_2 = 1{,}73.$

L'enthalpie de réaction est de l'ordre de — 1 à — 2 kcal. Ces valeurs sont donc en bon accord avec les valeurs calculées à partir des tables ([8, 42]).

$$\Delta H^{*o}_{298\,°K} = -1{,}7 \text{ kcal}$$
$$\Delta H^{*o}_{900\,°K} = +0{,}4 \text{ kcal}$$

compte tenu de l'imprécision sur les enthalpies de formation évaluée au paragraphe précédent.

VI. — *Équilibre à l'état fondu.*

La fusion étant une opération réversible, l'enthalpie libre de cette transformation est nulle, et par valeur qui trouve normalement sa place dans le tableau III, où l'on constate la décroissance régulière de K lorsque la température croît.

A l'aide de ces résultats et de la valeur K = 1,73 trouvée à 700 °C, il est possible de calculer l'enthalpie de réaction à 800 °C.

Cette valeur ne peut pas être directement comparée aux enthalpies de réactions en phases solides, car il faudrait tenir compte des enthalpies de fusion inconnues des corps mélangés à 800 °C. Cependant on peut s'attendre à ce qu'elle ne diffère pas notablement de l'enthalpie de réaction en phase solide à cause de la compensation des différentes enthalpies de fusion qui sont du même ordre de grandeur.

$$\Delta H^{*o} = 4{,}6 \cdot \frac{973 \cdot 1\,073}{100} \log \frac{1{,}47}{1{,}73} = -1\,800 \text{ cal.}$$

Cette étude confirme et explique les résultats qualitatifs obtenus par Schott ([58]) en 1881 avec les mélanges en fusion.

VII. — *Étude des solutions solides susceptibles de se former au cours de la réaction.*

Différents auteurs ([51 à 54]) en particulier Khlapova ([55]) ont étudié par analyse thermique le sys-

(*) Des creusets en argent ont été utilisés à la place des creusets en platine qui sont attaqués rapidement par le carbonate de sodium fondu.

tème Na_2CO_3 — Na_2SO_4 et ont signalé au-dessus de 400 °C l'existence d'une série continue de solutions solides. La solution solide $Ba(CO_3, SO_4)$ n'est pas mentionnée dans la littérature. L'étude du système $BaCO_3$ — Na_2CO_3 [59] montre l'absence de la solution $CO_3(Ba, Na_2)$; par contre la solution $SO_4(Ba, Na_2)$ existerait [60] dans un domaine limité (entre 85 % et 100 % de Na_2SO_4 à 700 °C).

Nous avons essayé d'interpréter les équilibres obtenus en supposant l'existence de toutes les solutions imaginables à partir des quatre sels en présence. La solution unique $Na_2(CO_3, SO_4)$ est seule à pouvoir expliquer, comme il a été vu plus haut, les résultats trouvés.

L'absence de la solution solide $SO_4(Ba, Na_2)$, trouvée cependant par analyse thermique peut s'expliquer par le fait que les conditions de formation des solutions solides à partir de réactions à l'état solide sont entièrement différentes de celles à partir d'un mélange de sels fondus dont on fait l'analyse thermique.

Wood [32] a montré par exemple que le mélange NaBr — NaCl fondu et refroidi à 400 °C donne une solution solide stable à cette température tandis que le chauffage prolongé de ces deux sels solides à 400 °C n'entraîne pas la formation de cette solution. Il en est de même pour la solution K(Br, Cl).

On peut donc penser que certaines solutions solides formées à partir des produits fondus ne sont pas thermodynamiquement stables mais se conservent indéfiniment dans un état métastable. Dans ce cas ces solutions ne se formeraient pas par simple frittage c'est-à-dire par chauffage en dessous de la température de fusion.

Cette hypothèse peut s'appliquer d'autant plus facilement à la solution $SO_4(Ba, Na_2)$ que celle-ci n'existe pas dans tout le domaine des concentrations, ce qui montre qu'elle n'est pas très stable.

C. — Étude de la solution solide.

$Na_2(CO_3,SO_4)$ par les rayons X

I. — *Bibliographie.*

A la suite d'études aux rayons X faites à température ordinaire, Ramsdell [61] et Bredig [62] pensent que le composé $2\,Na_2SO_4$ — Na_2CO_3 (burkéite) se présente comme un membre d'une série ininterrompue de solutions solides. D'après ces auteurs, lorsque le pourcentage de moles de Na_2CO_3 est inférieur à 10 %, les solutions solides appartiennent au système orthorhombique de Na_2SO_4 III tandis que pour plus de 10 % de Na_2CO_3 ces solutions se rattachent au système hexagonal de Na_2SO_4I (*).

Khlapova [55] à partir du diagramme d'analyse thermique du système Na_2SO_4 — Na_2CO_3, trouve qu'à température ordinaire, il se forme deux composés définis $3\,Na_2CO_3$ — Na_2SO_4 et Na_2CO_3 — $2\,Na_2SO_4$ qui forment une solution solide entre 13 % et 74 % de Na_2CO_3. L'étude par rayons X faite par cet auteur [56] montre que le composé

$$2\,Na_2SO_4 - Na_2CO_3$$

a une maille hexagonale différente de celle de Na_2SO_4 I et infirme par conséquent les résultats trouvés par les autres auteurs. Il faut noter d'ailleurs que Makarov et Krasnikov [53] ne retrouvent par analyse thermique aucun des deux composés définis signalés par Khlapova.

La divergence des résultats trouvés par les différents auteurs est due aux difficultés rencontrées dans la détermination de la maille cristalline par la méthode de Debye-Scherrer. En effet, les trois formes de sulfate de sodium donnent des clichés qui ont une parenté étroite [64, 65] et cependant les mailles déterminées pour chaque forme ne semblent avoir entre elles aucun rapport; ainsi les formes V et III bien que considérées toutes deux comme orthorhombiques possèdent, d'après les résultats de la littérature, des mailles entièrement différentes. Il existe par conséquent une difficulté d'indexation qui subsiste dans l'interprétation des clichés des différentes solutions solides étudiées.

Khlapova avait formé les solutions solides par fusion des deux sels et avait soumis les échantillons aux rayons X (technique Debye Scherrer) après les avoir trempés à la température ordinaire. Nous nous sommes proposés de refaire une étude aux rayons X à la température ordinaire sur les solutions solides préparées par frittage et non par fusion.

II. — *Technique expérimentale.*

a) *Appareillage.* — L'étude est faite par la méthode des poudres de Debye-Scherrer (**).

La longueur d'onde utilisée est celle de la raie α, du cuivre ($\lambda = 1{,}539$ Å), obtenue avec une anticathode en cuivre et un filtre en nickel. La chambre a une circonférence de 240 mm.

Les temps de pose sont de six heures. Les clichés obtenus conservés en chambre thermostatée ont

(*) Na_2SO_4I est la forme stable au-dessus de 240 °C; Na_2SO_4III est stable entre 170 °C et 240 °C et métastable à température ordinaire;
Na_2SO_4V est la forme stable à température ordinaire.

(**) Nous remercions Monsieur le Professeur Gay de l'aide qu'il nous a apportée pour cette étude.

été dépouillées au microphotomètre réalisé par M. Mauret.

b) *Préparation des solutions.* — Les mélanges de composition

$$Na_2CO_3 + N\ Na_2SO_4$$

avec

$$N = 1/5,\ 1/4,\ 1/3,\ 1/2,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5$$

sont maintenus à 650 °C dans des creusets de platine pendant 8 jours. Une étude cinétique a en effet montré qu'un temps minimum de 5 jours est nécessaire pour que les clichés n'évoluent plus. Afin d'obtenir une bonne homogénéité, les mélanges sont broyés chaque jour au mortier d'agate.

III. — *Résultats.*

Le tableau IV contient les plus grandes distances réticulaires trouvées pour les différents mélanges, à côté de celles relatives à Na_2SO_4I trouvées par Kracek (63) et Khlapova (64). L'erreur Δd donnée a été calculée à partir de la formule habituelle :

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot g\,\theta\,\frac{\Delta l}{R}$$

θ étant l'angle de diffusion donné par les tables de Rose en fonction du diamètre des anneaux, R le rayon de la chambre et Δl, l'erreur faite sur le diamètre des anneaux ($\Delta l = \pm 0{,}2$ mm).

Sur la figure 5 les distances réticulaires sont représentées par des traits verticaux tenant compte de l'erreur Δd. Elles varient à peu près linéairement avec la concentration. La numérotation indiquée des plans correspondant à chaque série de distances réticulaires a été faite dans le système hexagonal à l'aide des abaques de Hull-Davey.

IV. — *Discussion des résultats.*

La vérification de la loi de Végard dans le domaine de concentration allant de 17 % à 83 % de Na_2SO_4 est la preuve de l'existence d'une série continue de solutions solides. Ce résultat est en accord avec ceux de Khlapova, Ramsdell et Bredig.

Mais, de plus, l'extrapolation des droites de la figure 5 conduit aux distances réticulaires de Na_2SO_4I. La solution solide a donc la même maille hexagonale que Na_2SO_4I. Ce résultat n'apparaissait pas dans les travaux des auteurs cités plus haut car l'indexation des plans adoptée par eux pour Na_2SO_4I (indexation de Kracek) n'était pas la même que

TABLEAU IV

Na_2SO_4 (64)	4,68	3,92	3,62		2,86	2,70
5 Na_2SO_4 + 1 Na_2CO_3	4,64 ± 0,04	3,85 ± 0,02	3,55 ± 0,02	3,18 ± 0,01	2,79 ± 0,01	2,65 ± 0,01
4 Na_2SO_4 + 1 Na_2CO_3	4,63 ± 0,04	3,82 ± 0,02	3,52 ± 0,02	3,17 ± 0,01	2,79 ± 0,01	2,64 ± 0,01
3 Na_2SO_4 + 1 Na_2CO_3	4,57 ± 0,04	3,83 ± 0,02	3,53 ± 0,02	3,11 ± 0,01	2,79 ± 0,01	2,63 ± 0,01
2 Na_2SO_4 + 1 Na_2CO_3	4,55 ± 0,04	3,82 ± 0,02	3,52 ± 0,02	3,10 ± 0,01	2,78 ± 0,01	2,63 ± 0,01
1 Na_2SO_4 + 1 Na_2CO_3	4,54 ± 0,04	3,77 ± 0,02	3,42 ± 0,02	3,06 ± 0,01	2,73 ± 0,01	2,61 ± 0,01
1 Na_2SO_4 + 2 Na_2CO_3		3,74 ± 0,02	3,32 ± 0,02		2,68 ± 0,01	2,60 ± 0,01
1 Na_2SO_4 + 3 Na_2CO_3		3,71 ± 0,02	3,26 ± 0,02		2,64 ± 0,01	2,59 ± 0,01
1 Na_2SO_4 + 4 Na_2CO_3		3,69 ± 0,02	3,21 ± 0,02		2,64 ± 0,01	2,58 ± 0,01
1 Na_2SO_4 + 5 Na_2CO_3		3,72 ± 0,02	3,18 ± 0,02			2,59 ± 0,01

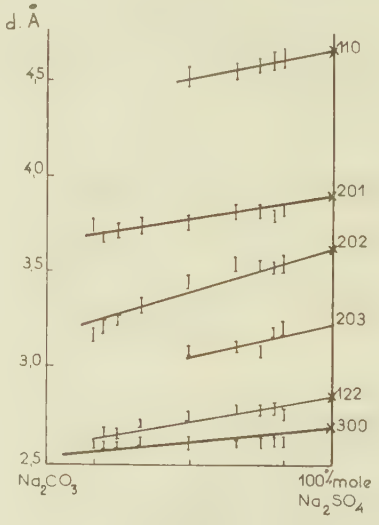


Fig. 5.

celle des plans correspondants des solutions solides, la maille du sulfate pur paraissait donc très différente de celle des solutions. L'indexation que nous avons adoptée est d'ailleurs cohérente avec les distances réticulaires trouvées par KHLAPOVA (64) pour Na_2SO_4I pur, tandis qu'il est curieux de constater que l'indexation de Kracek, adoptée par KHLAPOVA, ne permet pas d'interpréter de façon satisfaisante les résultats de ce dernier auteur. Ainsi KKLAPOVA et KRACEK trouvent comme paramètres de la maille :

$$a = 5{,}4\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}32\ \text{Å}, \qquad c/a = 1{,}35$$

tandis que dans notre interprétation les clichés plus complets de KHLAPOVA donnent :

$$a = 9{,}37\ \text{Å}, \qquad c = 14{,}9\ \text{Å}, \qquad c/a = 1{,}59.$$

Notre étude aux rayons X montre que le rapport c/a diminue jusqu'à environ 1,3 au fur et à mesure que la solution solide se charge en carbonate.

La raie 203 trouvée dans les solutions solides a une intensité très faible, ce qui explique qu'elle n'ait pas été décelée dans Na_2SO_4I. Une étude plus fine de Na_2SO_4I reste à faire à haute température pour mettre en évidence cette raie.

En conclusion, notre intention première était de comparer les solutions obtenues par frittage et celles obtenues par fusion, or la similitude entre nos clichés et ceux publiés par KHLAPOVA pour les solutions $2\ Na_2SO_4 — Na_2CO_3$ et $Na_2SO_4 — 3\ Na_2CO_3$ (*) montre que les solutions obtenues par chaque méthode sont identiques. Au cours de ce travail, nous avons été amené à adopter une nouvelle interprétation d'après laquelle il existerait dans le domaine étudié une série continue de solutions solides $Na_2(CO_3, SO_4)$ (**), possédant la même structure que Na_2SO_4I; la présence de carbonate permettrait donc la conservation à la température ordinaire de la structure du sulfate stable à haute température. Par contre le sulfate de sodium pur chauffé à 650 °C et trempé à l'air a bien la structure orthorhombique de Na_2SO_4III donnée par KRACEK (63), FREVEL (65) et FISCHMEISTER (66).

Cependant les nombreuses difficultés signalées plus haut et responsables de la divergence des résultats trouvés par les divers auteurs ne permettent pas de tirer une conclusion certaine de nos résultats. L'interprétation donnée semble plus cohérente que celle de KHLAPOVA, mais des études ultérieures plus fines sont nécessaires pour conclure plus fermement.

(*) KHLAPOVA n'avait pu déterminer la structure de cette dernière solution.

(**) L'existence des deux composés définis

$$2\ Na_2SO_4 — Na_2CO_3 \text{ et } Na_2SO_4 — 3\ Na_2CO_3$$

ne nous semble pas justifiée.

D. — Action de la compression et du broyage.

I. — *Action de la compression.*

Afin de vérifier les expériences de SPRING, le mélange ($BaSO_4 + 3\ Na_2CO_3$) a été comprimé six fois à 14 tonnes par cm², au moyen d'une presse Weber. Chaque compression durait 5 mn et était suivie d'un broyage au mortier.

Il n'est apparu aucune trace de réaction.

Le même mélange comprimé à 14 tonnes par cm² pendant 5 h n'a pas non plus donné de réaction.

Après 6 compressions à 6 000 atmosphères, SPRING trouvait 8,99 % de réaction; en soumettant une pastille ainsi comprimée à 120° pendant 6 h, il observait que le rendement passait à 9,89 %.

Nous avons abandonné des pastilles comprimées 6 fois à 14 tonnes par cm², pendant trois mois à 160°; le dosage n'a révélé aucune trace de réaction.

Il semble donc que la réaction étudiée ne puisse se faire à la température ordinaire sous l'action d'une simple compression. Les résultats de SPRING ainsi que ceux de PERMAN ne peuvent s'expliquer que par des erreurs de dosage.

II. — *Action du broyage.*

L'action du broyage sur les réactions stoechiométriques a été étudiée au moyen du microbroyeur DANGOUMEAU (117).

Dix grammes de mélange étaient introduits dans un pot de 65 cm³ avec 5 billes d'acier de 8 mm de diamètre. Ce pot, réalisé au laboratoire, était entouré d'une résistance permettant de porter la température à 500 °C pendant l'agitation.

Les tableaux suivants permettent de se rendre compte de l'effet du broyage sur le rendement de la réaction pour les deux mélanges inverses.

$BaSO_4 + Na_2CO_3$

Durée	Température	Rendement	
		sans broyage	avec broyage
2 h	ambiante	0 %	25 %
1/2 h	400°	1 %	38 %
1 h	400 °	2 %	61 %
1 h	500 °	14 %	64 % équilibre atteint

$BaCO_3 + Na_2SO_4$

Durée	Température	Rendement	
		sans broyage	avec broyage
2 h	ambiante	0	13 %
1 h	500°	1 %	26 %

L'extraordinaire accélération de la réaction ne doit pas être imputée exclusivement au renouvellement des surfaces car le mélange après réaction est collé aux parois du pot si fortement qu'il est très difficile de l'extraire en vue du dosage.

La rapidité de la réaction s'explique très vraisemblablement par les effets locaux de pression, de déformation et d'échauffement provenant de l'énergie cinétique des billes.

En revanche un broyage au mortier pendant une demi-heure à température ambiante n'a donné pour chacun des deux mélanges aucune trace de réaction. Parker avait trouvé dans les mêmes conditions pour le mélange $BaSO_4 + Na_2CO_3$, 3 % de réaction.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA RÉACTION
$Ba\,SO_4 + K_2\,CO_3 = Ba\,CO_3 + K_2\,SO_4$

Nous avons vu que Tammann ([18]) avait trouvé que la réaction :

$$BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$$

se faisait à 600° beaucoup plus rapidement que la réaction avec les sels de sodium.

Par contre, il n'avait pu mettre en évidence la réaction inverse.

Les études d'analyse thermique d'Amadori ([52]) qui montrent l'existence de la solution solide $K_2(CO_3, SO_4)$ en toutes proportions à haute température, permettent cependant de penser que cette réaction conduit à un état d'équilibre (*).

I. — *Étude réactionnelle des mélanges* $BaSO_4 + A\ \ K_2CO_3$ à 650 °C.

La détermination d'un équilibre a été faite à 650 °C à l'aide de deux mélanges :

$$BaSO_4 + A\ \ K_2CO_3$$

et

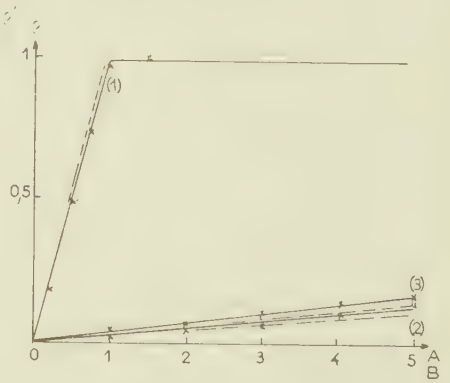
$$(A - 1)K_2CO_3 + K_2SO_4 + BaCO_3.$$

Le tableau V contient les résultats obtenus pour les deux réactions inverses. Les valeurs de ρ portées à côté de la durée des expériences répondent à la définition donnée plus haut page 28.

TABLEAU V

A	$BaSO_4 + A\ K_2CO_3$		$(A-1)\ K_2CO_3 + K_2SO_4 + BaCO_3$		ρ moyen
	temps	ρ	temps	ρ	
0,20	3 jours	0,181	3 jours	0,192	0,186 ± 0,005
0,50	3 jours	0,482	3 jours	0,492	0,487 ± 0,005
0,75	3 jours	0,730	3 jours	0,744	0,737 ± 0,007
1,00	3 jours	0,973	3 jours	0,967	0,970 ± 0,003
1,50	3 jours	0,992	3 jours	1,000	1,000

La courbe (1) de la figure 6 montre que la fonction $\rho = f(A)$ est représentée par une droite; la mesure



(1) $Ba\,SO_4 + A\,K_2CO_3$ 650°
(2) $Ba\,CO_3 + B\,K_2SO_4$ 650°
(3) $Ba\,CO_3 + B\,K_2SO_4$ 700°

Fig. 6.

(*) La solution solide $SO_4(Ba, K_2)$ ([60, 67]) étudiée par analyse thermique n'existe que dans un domaine limité; les résultats qui suivent montrent qu'elle ne se forme pas au cours des réactions à l'état solide.

de la pente de cette droite donne la valeur de $\frac{K}{K+1}$ puisque, dans l'hypothèse d'une solution solide parfaite $K_2(SO_4, CO_3)$:

$$\rho = \frac{K}{K+1} A$$

K étant défini par :

$$K = K_x = \frac{x_{K_2SO_4}}{x_{K_2CO_3}}$$

Le coefficient angulaire de la droite a donné :

$$K = 50.$$

II. — *Étude réactionnelle des mélanges* $BaCO_3 + B\ K_2SO_4$ à 650 °C.

Les deux mélanges suivants ont été étudiés :

$$BaCO_3 + B\ K_2SO_4$$

et

$$(B-1)K_2SO_4 + BaSO_4 + K_2CO_3.$$

Le tableau VI rend compte des valeurs trouvées pour ρ'.

et

$$BaCO_3 + B\ K_2SO_4$$

chauffés à 650 °C ont donné respectivement comme valeur de la constante K :

$$K_1 = 50{,}0 \qquad \text{et} \qquad K_2 = 36{,}0.$$

En fait, la constante K_1 déterminée à partir de la droite (1) est très imprécise puisque un très faible changement de pente de cette droite entraîne une grande variation sur K_1 ; ainsi, à la droite en tirets, qui est presque confondue avec la droite (1) correspondrait une constante $K_1 = \infty$.

Par contre, les droites en tirets situées de part et d'autre de la droite (2) et tenant compte des valeurs extrêmes obtenues, ont donné :

$$K_2 = 36 \pm 3.$$

C'est donc cette dernière valeur que nous adopterons pour la valeur de la constante d'équilibre à 650 °C :

$$K_x = \frac{x_{K_2SO_4}}{x_{K_2CO_3}} = 36 \pm 3.$$

TABLEAU VI

B	$BaCO_3 + B\ K_2SO_4$		$(B-1)\ K_2SO_4 + BaSO_4 + K_2CO_3$		ρ' moyen
	temps	ρ'	temps	ρ'	
1	3 jours	0,033	3 jours	0,027	0,030 ± 0,003
2	7 jours	0,046	7 jours	0,056	0,051 ± 0,005
3	7 jours	0,065	7 jours	0,077	0,072 ± 0,005
4	7 jours	0,102	7 jours	0,106	0,104 ± 0,002
5	7 jours	0,142	7 jours	0,146	0,144 ± 0,002

La courbe (2) de la figure 6 représente la variation de la fonction :

$$\rho' = \frac{1}{K+1} B.$$

Les points obtenus s'alignent sur une droite dont le coefficient angulaire a donné :

$$K = 36{,}0.$$

III. — *Interprétation des résultats.*

Les mélanges

$$BaSO_4 + A\ K_2CO_3$$

IV. — *Étude de l'équilibre à* 700 °C.

L'étude précédente de l'équilibre à 650 °C a montré que seules les expériences portant sur les mélanges (B) et (B — 1) c'est-à-dire

$$\begin{array}{ll} (B) & BaCO_3 + BK_2SO_4 \\ (B-1) & BaSO_4 + K_2CO_3 + (B-1)K_2SO_4 \end{array}$$

permettent d'atteindre la constante d'équilibre K avec une précision suffisante. L'étude à 700 °C a donc été faite sur ces mélanges uniquement. Le tableau VII rassemble les résultats obtenus au bout de 5 jours.

TABLEAU VII

B	ρ' mélange (B)	ρ' mélange (B-1)	ρ' moyen
1	0,034	0,041	0,037 ± 0,003
2	0,059	0,065	0,062 ± 0,003
3	0,101	0,111	0,102 ± 0,006
4	0,135	0,138	0,136 ± 0,001
5	0,154	0,173	0,164 ± 0,010

Le coefficient angulaire de la droite (3) obtenue sur la figure 6 à partir des points expérimentaux donne comme valeur de la constante d'équilibre

$$K = 29 \pm 2.$$

V. — *Calcul des enthalpies de réaction.*

A partir des valeurs de K trouvées, il est possible, si l'on suppose la solution solide parfaite de calculer l'enthalpie libre de la réaction.

$$BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$$

au moyen de la formule

$$\Delta G^{*0}_{T^\circ K} = - RT \text{ Log } K.$$

Pour

$$T = 923\ ^\circ K, \quad \Delta G^{*0}_R = - (6\,600 \pm 150) \text{ cal.}$$

Pour

$$T = 973\ ^\circ K, \quad \Delta G^{*0}_R = - (6\,540 \pm 140) \text{ cal.}$$

On trouve dans les tables ([8]) les enthalpies libres de formation suivantes, celle de K_2CO_3 étant inconnue.

Composés	ΔG^{*0}_F à 298 °K
$BaCO_3$	— 272,2 kcal.mole^{-1}
$BaSO_4$	— 323,4 —
K_2SO_4	— 314,6 —

A partir de ces valeurs et de l'enthalpie libre de réaction $\Delta G^{*0}_R = - 6,6$ kcal, on calcule

$$\Delta G^{*0}_F \text{ de } K_2CO_3 \text{ à } 298\ ^\circ K = - 256,8 \text{ kcal.}$$

En effet, on sait que l'enthalpie libre des réactions à l'état solide reste constante dans un large domaine de température à 2 kcal près, la valeur trouvée par conséquent pour ΔG^{*0}_R à haute température est sensiblement égale à l'enthalpie libre de réaction à 298 °K.

L'enthalpie libre de formation de K_2CO_3 peut être évaluée par ailleurs en supposant l'additivité des entropies des ions à l'état solide. En prenant alors comme références les entropies de Na_2SO_4 (35,7 u.e.), K_2SO_4 (42,0 u.e.) et Na_2CO_3 (32,5 u.e.) à 298 °K, on obtient pour K_2CO_3 :

$$S^{*\circ} = 38,8 \text{ u.e.}$$

L'entropie de formation correspondante se calcule aisément à partir des entropies de formation de C (1,36 u.e.), O_2 (49,00 u.e.) K (15,2 u.e.) :

$$\Delta S^{*0}_F = - 66,5 \text{ u.e.}$$

et connaissant $\Delta H^{*0}_F = - 273,9$ kcal on arrive à :

$$\Delta G^{*0}_F = - 254,1 \text{ kcal}$$

valeur en bon accord avec celle trouvée à partir des équilibres.

D'autre part, l'enthalpie de réaction calculée à partir des tables de constantes à 298 °K

$$\Delta H^{*0}_R = - 9\,800 \text{ cal}$$

est comparable à celle calculée par la formule de Gibbs-Helmotz à partir des valeurs des deux constantes d'équilibre à 650 °C et 700 °C :

$$\Delta H^{*0}_R = - 7\,800 \text{ cal}$$

compte tenu de l'imprécision sur cette dernière valeur du fait de l'exiguïté de l'intervalle de température.

VI. — *Équilibre chimique des mélanges fondus.*

Meyerhoffer ([68]) reprenant les études qualitatives de Rose ([69]) trouva que le mélange

$$BaSO_4 + K_2CO_3$$

ne réagissait pas entièrement à l'état fondu, 13 % de $BaSO_4$ subsistaient quand le mélange en fusion était refroidi très rapidement avant d'être dosé et 10 % quand le refroidissement était très lent. Ces résultats étonnèrent Meyerhoffer et Tammann ([18]) qui considéraient que le système étudié était univariant.

L'étude de l'équilibre des mélanges fondus pendant 24 h à 850 °C, a donné

$$\rho' = 9,3\ \%$$

soit, en supposant toujours une solution $K_2(CO_3, SO_4)$ unique :

$$K = 9{,}8 \text{ à } 850\ ^oC.$$

La valeur différente $\rho' = 13\ \%$ trouvée dans les mêmes conditions par MEYERHOFFER s'explique facilement par l'intervention d'une réaction lors du dosage. De plus, la décroissance de ρ' lorsque le refroidissement est très lent découle des lois de l'équilibre thermodynamique (à 700° C, $\rho' = 3{,}7\ \%$).

L'enthalpie de réaction calculée à partir de K = 9,8 à 850 °C et K = 36 à 650 °C est égale à

$$\Delta H_R^{*0} = -13\,600 \text{ cal}$$

valeur acceptable compte tenu de la remarque déjà faite p. 32.

II. — Étude thermodynamique d'un système univariant

$BaCO_3 + Li_2SO_4 = BaSO_4 + Li_2CO_3$

Ce système n'a jusqu'à ce jour fait l'objet d'aucune étude.

Le diagramme thermique du système Li_2CO_3 — Li_2SO_4 établi par AMADORI (52) présente un point d'eutexie vers 540 °C. A cette température, 10 % de Li_2CO_3 seulement sont solubles dans Li_2SO_4, tandis que 5 % de Li_2SO_4 sont solubles dans Li_2CO_3. Compte tenu des remarques faites précédemment sur la formation des solutions solides il est raisonnable de penser que ces solutions ne se forment pas au cours de la réaction à l'état solide.

L'enthalpie libre de cette réaction ne peut être calculée puisque l'enthalpie libre de formation de Li_2SO_4 n'est pas connue. L'enthalpie de réaction donne cependant l'ordre de grandeur de l'enthalpie libre :

$$BaCO_3 + Li_2SO_4 = BaSO_4 + Li_2CO_3$$
$$\Delta H_{298\ ^oK}^{*0} = -6{,}6 \text{ kcal.}$$

Par conséquent, contrairement aux réactions déjà étudiées avec les sels de sodium et de potassium cette réaction ne doit pas conduire à un équilibre thermodynamique puisque le système est univariant du fait de l'absence de solution solide et elle doit se faire entièrement dans le sens de la formation du sulfate de baryum.

Afin de vérifier cette hypothèse divers mélanges ont été étudiés à 530 °C, dix degrés en dessous de la fusion de l'eutectique.

Les mélanges

$$BaSO_4 + A\ Li_2CO_3$$

avec

$$A = 1, 2, 3, 4$$

n'ont donné lieu à aucune trace de réaction après huit jours de chauffage.

Les mélanges

$$BaCO_3 + B\ Li_2SO_4$$

avec

$$B = 1, 2, 3, 4$$

ont donné entre 80 % et 90 % de réaction au bout de huit jours et 100 % aux erreurs d'expérience près, au bout de 21 jours.

Ces expériences confirment donc que le système constitué par les quatre sels $BaSO_4$, $BaCO_3$, Li_2SO_4, Li_2CO_3 est bien un système univariant.

III. — Étude de systèmes trivariants (*).

$BaSO_4 + Me_2CrO_4 = BaCrO_2 + Me_2SO_4$
$PbSO_4 + Me_2CrO_4 = PbCrO_4 + Me_2SO_4$

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

I. — *Préparation des réactifs* (**).

Le chromate de potassium, les acétates de plomb et de baryum utilisés sont les produits « Prolabo R.P. »

Le sulfate de plomb est préparé à partir de l'acide sulfurique et de l'acétate de plomb de qualité « R.P. ».

Les chromates de baryum et de plomb sont précipités par le chromate de potassium « R.P. » à partir de solutions d'acétates de plomb et de baryum.

Le chromate de sodium du commerce a été purifié par double cristallisation.

II. — *Dosage utilisé.*

De nombreux dosages de mélanges témoins de composition déterminée ont montré que l'eau peut être utilisée comme solvant sélectif des chromates

(*) Me représente K et Na.

(**) La préparation des sulfates de sodium, potassium et baryum a été donnée p. 25.

et sulfates alcalins. Le mélange des quatre sels est donc traité par l'eau, la solution obtenue est filtrée.

— les ions chromates sont dosés volumétriquement dans le filtrat.

— le chromate de baryum (*) contenu dans le précipité est dissous par l'acide chlorhydrique et les ions chromates dosés.

Les détails opératoires sont les suivants : 2 g de mélange sont traités par 300 cm³ d'eau, la dissolution des sels solubles : Na_2SO_4, Na_2CrO_4, K_2SO_4, K_2CrO_4 est facilitée par une agitation énergique pendant 3 mn. Après dépôt du précipité, la solution est filtrée sur verre fritté n° 4. Le précipité est lavé à l'eau froide jusqu'à disparition de la coloration jaune indiquant la présence de chromate dans le filtrat. Dans le cas des sels de plomb ce lavage est très rapide, par contre dans le cas des sels de baryum, il est nécessaire de faire des lavages prolongés nécessitant en moyenne un volume total d'un litre d'eau.

— Le filtrat additionné des eaux de lavage est évaporé s'il y a lieu pour ramener le volume à moins d'un litre puis après refroidissement ajusté à un litre dans une fiole jaugée.

Le dosage volumétrique des ions chromatés est fait sur des prises de 50 cm³ auxquelles on ajoute

20 cm³ $SO_4H_2 \approx 0{,}5$ N
20 cm³ KI à 20 %.

L'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate titrée (environ N/500). Certaines solutions très diluées ont été dosées avec du thiosulfate deux fois plus dilué.

— Le *précipité* composé de chromate de baryum et sulfate de baryum est traité par 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à ébullition. Après refroidissement, le chromate dissous est séparé du précipité de sulfate de baryum et ajusté à 500 cm³. Le dosage volumétrique des ions chromate est effectué comme précédemment.

Cette méthode de dosage mise au point sur des mélanges de composition connue, donne une précision de 1 %. Cependant les dosages des mélanges ayant réagi à haute température n'ont pas donné une telle précision; les deux dosages complémentaires ne concordaient qu'à 2-3 % près. Ceci est peut-être dû à une adsorption qui rend nécessaire le grand nombre de lavages des précipités.

(*) Dans le cas des réactions avec les sels de plomb, la séparation du chromate et du sulfate de plomb constituant le précipité n'a pu être faite avec une précision suffisante. Seul le dosage des ions chromates du filtrat a été effectué.

III. — *Chauffage des mélanges poudreux.*

Les creusets de platine contenant les mélanges poudreux sont introduits dans des fours maintenus à la température désirée avec une précision d'un degré.

Pour éviter toute étude cinétique fastidieuse les durées de chauffage ont été choisis assez longues, en moyenne 10 jours. Tous les deux jours les mélanges sont broyés au mortier d'agate.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES
$BaSO_4 + Me_2CrO_4 = BaCrO_4 + Me_2SO_4$

A) ÉQUILIBRE: $BaSO_4 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + K_2SO_4$

I. — *Étude réactionnelle des mélanges* $BaSO_4 + A\ K_2CrO_4$ à 750 °C.

La détermination d'un équilibre a été faite à l'aide de deux mélanges inverses

mélanges (A) $\quad BaSO_4 + A K_2CrO_4$
mélanges (A — 1) $\quad BaCrO_4 + (A-1) K_2CrO_4 + K_2SO_4$.

Le tableau VIII contient les différentes valeurs de ρ trouvées pour les diverses valeurs de A; ρ étant le rapport du nombre de moles de $BaCrO_4$ au nombre d'ions SO_4^{2-} présents dans le mélange à l'équilibre.

TABLEAU VIII

A	ρ	
	mélanges (A)	mélanges (A — 1)
0,50	0,43	0,43
0,75	0,58	0,62
1,00	0,66	0,70
2,00	0,85	0,90
3,00	0,95	0,95
4,00	0,99	0,97

Les valeurs de ρ sont données avec une précision comprise entre 0,01 et 0,02. Cette précision a été évaluée à partir des résultats obtenus par les deux

dosages complémentaires. Cette marge d'erreur est un peu faible pour expliquer les écarts systématiques (*) entre les mélanges (A) et (A — 1), alors que l'existence d'un équilibre nécessite naturellement une identité des valeurs de ρ pour chaque paire de mélanges inverses. Cependant, comme les écarts trouvés sont à la limite des erreurs d'expérience, on peut admettre raisonnablement l'existence d'un équilibre.

II. — *Étude réactionnelle des mélanges* $BaCrO_4 + B\ K_2SO_4$ à 750 °C.

Le tableau IX donne les résultats relatifs aux deux mélanges inverses :

mélanges (B) $BaCrO_4 + B\ K_2SO_4$
mélanges (B — 1) $BaSO_4 + (B-1)\ K_2SO_4 + K_2CrO_4$.

Les valeurs ρ' données représentent le rapport du nombre de moles de $BaSO_4$ au nombre d'ions CrO_4^{2-} présents dans le mélange à l'équilibre.

TABLEAU IX

B	ρ'	
	mélanges (B)	mélanges (B — 1)
0,40	0,23	0,26
0,75	0,28	0,31
1,00	0,30	0,34
2,00	0,46	0,42
3,00	0,52	0,47
4,00	0,56	0,54
5,00	0,62	0,58

L'écart entre les valeurs de ρ' trouvées pour une même valeur de B est moins systématique puisqu'il change ici de signe pour une valeur de B comprise entre un et deux. Comme précédemment, nous pouvons considérer que l'équilibre a été atteint.

III. — *Interprétation des résultats.*

Des séries continues de solutions solides $Ba(SO_4, CrO_4)$ ([70, 71]) et $K_2(SO_4, CrO_4)$ ([72 à 77]) ont été mises en évidence par divers auteurs soit par analyse thermique, soit par les rayons X.

En supposant que ces deux solutions se forment au cours des réactions à l'état solide, la constante d'équilibre relative aux fractions molaires de la réaction :

$$BaSO_4 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + K_2SO_4$$

s'écrit :

$$K = \frac{x_{BaCrO_4}\ x_{K_2SO_4}}{x_{BaSO_4}\ x_{K_2CrO_4}}$$

soit

$$K = \frac{\rho^2}{(A-\rho)\ (1-\rho)} \qquad (1)$$

$$K = \frac{(B-\rho')\ (1-\rho')}{\rho'^2} \qquad (2)$$

Les courbes ρ_1 et ρ_1' de la figure 7 représentent les valeurs de ρ et ρ' respectivement en fonction de

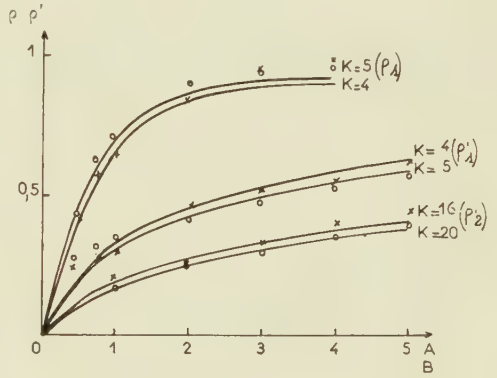


Fig. 7.

A et B, calculées à partir des égalités (1) et (2) où l'on a posé successivement K = 4 et K = 5.

Ces courbes théoriques rendent compte des valeurs expérimentales de ρ et ρ' portées sur la même figure. Par conséquent, le système étudié se comporte comme un système trivariant dont la constante d'équilibre relative aux fractions molaires a pour valeur

$$K = 4{,}5 \pm 0{,}5.$$

B) Équilibre :

$$\mathbf{BaSO_4 + Na_2CrO_4 = BaCrO_4 + Na_2SO_4}$$

I. — *Résultats.*

L'étude de cet équilibre a été faite à 750 °C uniquement (*) sur les mélanges (B) et (B — 1). Le tableau X contient les valeurs expérimentales de ρ'.

(*) Ces écarts systématiques pourraient peut-être s'expliquer par le fait que chacun des deux mélanges ne conduirait pas exactement à la même composition d'équilibre. Effectivement, les mélanges (A — 1) après réaction ont une coloration verte tandis que les mélanges (A) présentent une coloration jaune normale.

(*) Il est facile de montrer que la détermination de la constante d'équilibre est moins précise à partir des mélanges (A) et (A — 1).

TABLEAU X

B	ρ'	
	mélanges (B)	mélanges (B — 1)
1,00	0,20	0,18
2,00	0,27	0,24
3,00	0,33	0,30
4,00	0,39	0,35
5,00	0,43	0,39

Ce tableau montre en tenant compte des erreurs expérimentales l'existence d'un équilibre.

II. — *Interprétation des résultats.*

Supposons que la solution solide $Na_2(SO_4, CrO_4)$ ([66, 77 à 79]) se forme à côté de la solution Ba (SO_4, CrO_4) au cours de la réaction à l'état solide

$$BaSO_4 + Na_2CrO_4 = BaCrO_4 + Na_2SO_4$$

la constante d'équilibre relative aux fractions molaires s'écrit alors

$$K = \frac{x_{BaCrO_4}\, x_{Na_2SO_4}}{x_{BaSO_4}\, x_{K_2CrO_4}}$$

soit

$$K = \frac{(B - \rho')(1 - \rho')}{\rho'^2} \qquad (2)$$

Les courbes ρ_2' de la figure 7 représentent les valeurs de $\rho' = f(B)$, calculées à partir de (2) en posant $K = 16$ et $K = 20$.

L'accord existant entre les courbes théoriques et les points expérimentaux permet de déduire pour cet équilibre

$$K = 18 \pm 2.$$

C. — Évaluation des enthalpies libres de réaction et des formations des composés à l'état solide.

I. — *Validité de l'hypothèse des solutions solides parfaites.*

L'étude de la réaction

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

a montré que la constante d'équilibre de cette réaction relative aux activités s'écrit :

$$K_x = \frac{\gamma_{Na_2SO_4}}{\gamma_{Na_2CO_3}} \cdot \frac{x_{Na_2SO_4}}{x_{Na_2CO_3}} = \Gamma\, K_x$$

γ_i et x_i étant les coefficients d'activité et la fraction molaire du constituant i.

La constance de K ne peut servir à démontrer que la solution $Na_2(CO_3SO_4)$ est parfaite, mais simplement que le rapport Γ des coefficients d'activité ne varie pas. Ce résultat, on l'a vu, est bien naturel puisqu'à l'équilibre la solution solide a toujours la même composition : 1 Na_2CO_3, 1,73 Na_2SO_4 (à 700 °C). Le caractère quasi parfait de la solution n'a été mis en évidence que par la comparaison entre l'enthalpie libre de réaction calculée à partir de K en supposant les coefficients d'activité égaux à l'unité.

Les derniers équilibres étudiés apportent une preuve plus directe de la « quasi perfection » des solutions du fait de la constance de K avec x :

$$K = \frac{x_{BaCrO_4}\, x_{Na_2SO_4}}{x_{BaSO_4}\, x_{Na_2CrO_4}}$$

En effet, une compensation des variations des coefficients d'activité est tout à fait improbable; comme ils ne varient sensiblement pas avec la composition, ils sont fort probablement égaux ou très peu différents de l'unité.

II. — *Calcul des enthalpies libres de réaction.*

Par conséquent, il est possible de déduire des constantes d'équilibre trouvées les enthalpies libres de réaction à 750 °C à partir de

$$\Delta G_R^{*\circ} = -RT \text{ Log } K.$$

L'enthalpie libre de la réaction (I),

$$BaSO_4 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + K_2SO_4 \qquad (I)$$

a pour valeur :

$$\Delta G_R^{\circ} = -3{,}1 \pm 0{,}3 \text{ kcal}$$

Pour la réaction II,

$$BaSO_4 + Na_2CrO_4 = BaCrO_4 + Na_2SO_4 \qquad (II)$$
$$\Delta G_R^{*\circ} = -5{,}9 \pm 0{,}2 \text{ kcal.}$$

Ces valeurs peuvent être considérées comme les enthalpies libres à 298 °K puisque $\Delta G^{*\circ}$ varie peu en fonction de la température.

III. — *Détermination de l'enthalpie de formation de* $BaCrO_4$ *à 298 °K à partir de la réaction* I.

Les enthalpies libres de formation de $BaCrO_4$ et de K_2CrO_4 ne figurent pas sur les tables (8). Cependant, à partir des mesures de chaleurs spécifiques, Popov et Kolesov (80) trouvent pour K_2CrO_4 à 298 °K :

$$S^{*\circ} = 47{,}8 \text{ u.e.} \quad \text{et} \quad \Delta S_F^{*\circ} = -86{,}3 \text{ u.e.}$$

A partir de ces valeurs et de l'enthalpie de formation (8) on déduit

$$\Delta G_F^{*\circ} = -304{,}8 \text{ kcal (*)}$$

Il est possible à l'aide de cette valeur et de celles relatives à $BaSO_4$ et K_2SO_4 trouvées dans les tables et de l'enthalpie libre de réaction $\Delta G_R^{*\circ}$ trouvée pour la réaction I de calculer pour $BaCrO_4$

$$\Delta G_F^{*\circ} = -316{,}7 \text{ kcal.}$$

IV. — *Détermination de l'enthalpie de formation de* $BaCrO_4$ *à 298 °K à partir de la réaction* II.

L'enthalpie libre de formation de Na_2CrO_4 n'est pas donnée dans les tables de constantes. En prenant comme références les entropies de Na_2SO_4, K_2SO_4 et K_2CrO_4 et en supposant valable l'additivité, on calcule pour Na_2CrO_4 :

$$S^{*\circ} = 41{,}5 \text{ u.e.} \quad \text{et} \quad \Delta S_F^{*\circ} = -86{,}6 \text{ u.e.}$$

Puisque l'enthalpie de formation est connue (8), on déduit pour Na_2CrO_4

$$\Delta G_F^{*\circ} = -291{,}8 \text{ kcal (**).}$$

L'utilisation de cette valeur et de $\Delta G_R^{*\circ}$ pour la réaction II donne pour $BaCrO_4$

$$\Delta G_F^{*\circ} = -318{,}3 \text{ kcal.}$$

Cette dernière valeur est en accord avec celle précédemment calculée puisqu'on ne peut espérer par ces méthodes obtenir une précision meilleure que 2-3 kcal.

(*) Kireev (81) trouve à partir de calculs d'additivité pour K_2CrO_4, $\Delta G_F^{*\circ} = -307{,}3$ kcal; pour Na_2CrO_4, $\Delta G_F^{*\circ} = -293{,}4$ kcal.

(**) La valeur $\Delta G_F^{*\circ} = -301$ kcal déterminée récemment (82) par mesures électrochimiques semble trop forte en valeur absolue.

V. — *Détermination de l'enthalpie de formation de* $BaCrO_4$ *à partir du produit de solubilité.*

Connaissant les enthalpies libres de formation $\Delta G^{\circ}_{Ba^{2+}}$ et $\Delta G_{CrO_4^{2-}}$ (8) des ions baryum et chromate en solution aqueuse, il est possible de déterminer l'enthalpie libre de formation $\Delta G_F^{*\circ}$ de $BaCrO_4$ à partir de son produit de solubilité P. En effet, ces grandeurs sont liées par la relation

$$\Delta G_F^{*\circ}(BaCrO_4) = \Delta G^{\circ}_{Ba^{2+}} + \Delta G^{\circ}_{CrO_4^{2-}} + RT \log P$$
$$\Delta G_F^{*\circ}(BaCrO_4) = -134{,}0 - 168{,}8 + 4{,}6 . 298{,}16 . 10^{-3} \log 2{,}3 . 10^{-10}$$
$$= -316{,}0 \text{ kcal.}$$

Zhuk (83) a calculé par ce procédé un grand nombre d'enthalpies libres de formation de corps très peu solubles et a retrouvé à 1 kcal près les valeurs déterminées calorimétriquement, montrant ainsi l'intérêt de cette méthode.

L'accord de ce dernier calcul avec les résultats obtenus à partir des équilibres apporte par conséquent un argument en faveur de ces derniers.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES ÉQUILIBRES $PbSO_4 + Me_2CrO_4 = PbCrO_4 + Me_2SO_4$

A. — Équilibre : $PbSO_4 + Na_2CrO_4 = Na_2SO_4 + PbCrO_4$

I. — *Évaluation de l'enthalpie libre de réaction.*

L'enthalpie libre de formation du chromate de plomb n'est pas donnée par les tables de constantes (8). Il est cependant possible d'évaluer cette grandeur à partir du produit de solubilité $P = 1{,}77 . 10^{-14}$ du chromate; la valeur

$$\Delta G_F^{*\circ} = -193{,}5 \text{ kcal}$$

ainsi trouvée conduit à l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta G_R^{*\circ} = -10{,}6 \text{ kcal.}$$

II. — *Enthalpie libre de réaction à partir de la constante d'équilibre.*

La valeur de l'enthalpie libre de la réaction étant très élevée, on peut s'attendre à trouver une constante d'équilibre très grande.

Effectivement, à 700 °C, pour

$$B = 5$$
$$\rho' = 0{,}02 \pm 0{,}003.$$

Si on suppose la formation des deux solutions solides $Na_2(CrO_4, SO_4)$ déjà mise en évidence, et $Pb(CrO_4, SO_4)$ signalée dans la littérature ([84 à 89]), la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{x_{Na_2SO_4}\, x_{PbCrO_4}}{x_{PbSO_4}\, x_{Na_2CrO_4}} = \frac{(B - \rho')\,(1 - \rho')}{\rho'^2}$$

A 700 °C, $K = 13\,000 \pm 4\,000$

d'où

$$\Delta G_R^{*\circ} = (18{,}3 \pm 0{,}6)\text{kcal}$$

valeur très différente de la valeur « théorique » calculée au paragraphe précédent.

Si l'on suppose que la solution solide $Pb(CrO_4, SO_4)$ ne se forme pas au cours de la réaction et que seule la solution $Na_2(CrO_4, SO_4)$ existe, la nouvelle valeur de la constante d'équilibre

$$K = \frac{x_{Na_2SO_4}}{x_{Na_2CrO_4}} = \frac{B - \rho'}{\rho'} = 255 \pm 40$$

conduit à

$$\Delta G^{\circ *}_R = (10{,}7 \pm 0{,}3)\text{ kcal}$$

valeur qui est en accord avec la valeur théorique.

Les valeurs de ρ' sont malheureusement trop faibles pour qu'on puisse confirmer ce dernier résultat en déterminant de façon certaine que la courbe $\rho' = f(B)$ est bien une droite.

B. — Équilibre :

$$\mathbf{PbSO_4 + K_2CrO_4 = K_2SO_4 + PbSO_4}$$

I. — *Évaluation de l'enthalpie libre de réaction.*

A partir de l'enthalpie de formation de $PbCrO_4$ calculée précédemment, on trouve pour cette réaction :

$$\Delta G_R^{*\circ} = -9{,}43 \text{ kcal.}$$

II. — *Enthalpie libre de réaction à partir de la constante d'équilibre.*

La constante d'équilibre peut être déterminée à partir de la valeur de ρ' déterminée expérimentalement à 700 °C pour $B = 5$:

$$\rho' = 0{,}125 \pm 0{,}020$$

L'hypothèse des deux solutions solides

$$K_2(SO_4, CrO_4) \qquad \text{et} \qquad Pb(CrO_4, SO_4)$$

donne

$$K = 300 \pm 100$$

et

$$\Delta G_R^{*\circ} = (-10{,}9 \pm 0{,}7) \text{ kcal}$$

valeur qui se rapproche de la valeur « théorique » donnée plus haut.

Par contre, l'existence d'une seule solution $K_2(SO_4, CrO_4)$ conduit à

$$K = 40 \pm 7$$

Soit

$$\Delta G_R^{*\circ} = (7{,}3 \pm 0{,}2) \text{ kcal.}$$

Cette nouvelle valeur est plus éloignée de la valeur « théorique » que la précédente.

C. — Limite de la méthode utilisée pour l'évaluation des enthalpies libres de réaction.

Les résultats de l'étude des deux derniers équilibres ne concordent pas. Le premier semble montrer que la solution solide $Pb(CrO_4, SO_4)$ ne se forme pas à 700 °C au cours de la réaction, tandis que l'existence de cette même solution rend mieux compte des résultats obtenus pour le second.

En fait, le phénomène réel est peut-être très complexe, il peut y avoir formation de solutions solides limitées telles que $SO_4(Na_2, Pb)$ et $SO_4(K_2, Pb)$ signalées dans la littérature ([67, 90]). De plus, l'absence d'étude d'analyse thermique sur la solution solide $Pb(CrO_4, SO_4)$ ne permet pas de dire si elle est stable en toutes proportions; d'après les études optiques de Karaus ([89]) sa stabilité diminue quand la température croît.

Dans les études des systèmes divariants et des systèmes trivariants contenant le chromate de baryum les résultats obtenus permettaient de préciser le nombre et la nature des solutions solides parmi toutes les hypothèses possibles. Dans ce cas, l'étude thermodynamique n'est pas suffisante car les valeurs de ρ' trouvées sont trop faibles pour que leur variation en fonction de B puisse donner des renseignements utiles.

En résumé, dès que l'enthalpie libre de réaction devient assez élevée ($\Delta G_R^{*\circ} > 7$ kcal) l'étude seule des équilibres à l'état solide ne suffit plus pour déterminer la variance du système et l'enthalpie libre de réaction, il est nécessaire de s'aider alors d'autres techniques telles que l'analyse thermique et les rayons X.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES A ÉLECTROLYTES SOLIDES

Les réactions chimiques peuvent être utilisées pour la production d'électricité au moyen de dispositifs convenables appelés cellules électrochimiques, éléments galvaniques ou encore piles.

Les piles à électrolytes liquides sont les plus connues mais certains corps solides peuvent aussi être utilisés comme électrolytes, les composés ioniques à l'état solide présentent en effet généralement une conduction électrolytique.

Les premières études sur les piles à électrolytes solides ont été effectuées par Haber [91, 92] et Katayama [93, 94] vers 1908. A partir de 1928 les travaux plus élaborés de Reinhold [95, 96] et surtout Wagner [46, 98 à 100] mirent en relief l'intérêt tant pratique que théorique présenté par de telles piles.

I. — *Différentes sortes de piles à électrolytes solides.*

a) *Piles de concentration d'amalgame:*

Elles sont du type :

$$Me_{c_1}, Hg \mid MeA \mid Me_{c_2}, Hg$$

où Me désigne un métal dont les amalgames de concentrations c_1 et c_2 servent d'électrodes. MeA est un sel de ce métal.

Katayama [93] a ainsi étudié la pile

$$Pb_{c_1}, Hg \mid PbBr_2 \mid Pb_{c_2} Hg.$$

b) *Piles chimiques:*

Par le terme de « piles chimiques » les auteurs désignent les piles du type

$$Me|MeX|X_2$$

où Me est un métal et X_2 représente l'oxygène, l'hydrogène ou un halogène. Ces piles correspondent à la réaction de formation

$$Me + 1/2\ X_2 = Me\ X.$$

De nombreux auteurs tels que Katayama [93, 94] Reinhold [95, 96], Croatto et Bruno [97] et Wagner [46, 98 à 100] ont constitué de telles piles pour déterminer les enthalpies libres de formation des oxydes hydrures, sulfures et halogénures. Ce dernier auteur a récemment souligné [99] l'intérêt de cette méthode pour la détermination des enthalpies libres de formation en particulier pour les composés qui se prêtent difficilement à une étude d'équilibre avec l'oxygène ou l'hydrogène.

c) *Piles Daniell.*

Dans la pile Daniell classique

$$Cu|CuSO_4|ZnSO_4|Zn$$

les électrolytes sont constitués par les solutions aqueuses des sulfates.

Par extension, on appelle pile Daniell, les piles à électrolytes solides de la forme :

$$Me_1|Me_1A|Me_2A|Me_2$$

Me_1 et Me_2 étant des métaux différents et Me_1A et Me_2A les sels de ces métaux dérivant du même acide.

Ces piles correspondent à la réaction de substitution

$$Me_1 + AMe_2 = Me_2 + AMe_1.$$

Les piles

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$
$$Pb \mid PbBr_2 \mid AgBr \mid Ag$$

étudiées par Katayama [93] appartiennent à cette catégorie.

d) *Piles Haber.*

Ce sont les piles du type

$$Me_1 \mid Me_1A_1 \mid Me_2A_1 \mid Me_2A_1 \mid Me_2A_2 \mid Me_2$$

où Me_1 et Me_2 représentent deux métaux et A_1 et A_2 deux anions. Elles correspondent à la réaction de double échange

$$Me_1A_1 + Me_2A_2 = Me_1A_2 + Me_2A_1.$$

Haber [91] a par exemple étudié la pile

$$Ag \mid Ag_2SO_4 \mid Na_2SO_4 \mid NaCl \mid AgCl \mid Ag$$

Sous certaines conditions qui seront examinées plus loin, les piles Daniell et Haber permettent d'évaluer l'enthalpie libre standard de réaction à l'état solide.

II. — *Réalisation des piles à électrolytes solides.*

Les électrolytes solides peuvent être utilisés dans les piles sous différentes formes :

a) *Pastilles préparées par fusion des sels.*

Dans les cas simples tels que les piles Daniell les sels peuvent être fondus et refroidis successivement dans un tube de verre en forme d'U. Ce procédé permet en général d'obtenir d'excellents contacts.

b) *Pastilles obtenues par compression.*

Les piles sont alors constituées par des pastilles de sels fortement comprimés. Cette méthode s'impose lorsque les électrolytes sont difficilement fusibles.

c) *A l'état poudreux.*

Katayama a ainsi étudié la pile

$$Pb \mid PbBr_2 \mid AgBr \mid Ag$$

où le bromure de plomb en poudre était pressé entre deux pastilles de plomb et de bromure d'argent préparées par fusion.

d) *Sous forme de couches minces.*

Les piles préparées par les méthodes précédentes possèdent une résistance électrique très élevée. Cette résistance peut être considérablement diminuée si les électrolytes sont employés en couches très minces.

Dans son étude de la pile

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$

Sator ([101]) a employé divers procédés :

— Attaque chimique superficielle d'une plaque d'argent par des vapeurs de chlore.

— Vaporisation du chlorure de plomb sur une électrode de plomb.

— Electrolyse à l'état solide du système

$$Ag \mid PbCl_2 \mid Ag.$$

Une couche de chlorure d'argent se dépose alors entre Ag et $PbCl_2$ du côté de l'anode, tandis que du côté de la cathode il se dépose du plomb entre Ag et $PbCl_2$.

III. — *Théorie des piles à l'état solide.*

Pour toute réaction chimique qui peut être rendue réversible au moyen d'une pile convenable, les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction sont directement reliées à la force électromotrice E de la pile et à son coefficient de température $\frac{\partial E}{\partial T}$

$$\Delta G = - nFE \qquad (1)$$

$$\Delta S = + nF \frac{\partial E}{\partial T} \qquad (2)$$

$$\Delta H = + nFT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E}{T}\right) \qquad (3)$$

ΔG, ΔS et ΔH représentent l'enthalpie libre, l'entropie et l'enthalpie de la réaction, et n est le nombre d'équivalents-gramme de réaction. Si ΔG est exprimé en calories et E en volts, il est commode d'utiliser pour le Faraday la valeur :

$$F = 23\,065 \text{ cal.volt}^{-1} \text{ mole}^{-1}.$$

Pour que ces formules soient applicables aux piles à électrolytes solides, il faut naturellement que celles-ci soient réversibles. Les matériaux constituant les électrolytes et les électrodes ne doivent pas, par conséquent, réagir en circuit ouvert à la suite d'une éventuelle diffusion des réactifs. L'inconvénient d'une telle diffusion peut être évité par l'introduction d'électrolytes intermédiaires convenables ([97]). De plus, il est nécessaire que les électrolytes possèdent une conductibilité purement électrolytique c'est-à-dire ionique. Cette condition, toujours vérifiée dans le cas des électrolytes en solution aqueuse, ne l'est pas dans le cas des électrolytes solides. En effet, ceux-ci peuvent présenter une conduction « mixte » quand une conduction à caractère métallique due aux électrons vient s'ajouter à la conduction ionique ([102] à [104]). Par exemple pour Ag_2S à 170 °C la conduction est formée de

19,6 % de conduction électronique
80,4 % de conduction électrolytique.

La contribution d'une conduction électronique est décelée par les déviations à la loi de Faraday lors de l'électrolyse des sels solides.

Dans le cas d'une pile où interviennent des électrolytes à conduction mixte, la formule (1) donnée plus haut n'est plus valable, il faut y substituer l'expression

$$\Delta G = - nFE - \Delta G'$$

où E est la f.e.m. mesurée et $\Delta G'$ un terme correctif fonction du nombre de transport électronique.

IV. — *Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction.*

Supposons qu'une pile remplisse toutes les conditions nécessaires que pour sa f.e.m. soit liée à l'enthalpie libre par la formule

$$\Delta G = - nFE.$$

Si chaque réactif constituant la pile forme une phase pure, c'est-à-dire s'il n'y a formation d'aucune

solution solide, la f.e.m. mesurée E donne directement la valeur de l'enthalpie libre standard :

$$\Delta G^{*\circ} = -nFE.$$

Par contre, l'existence de solutions solides exige de tenir compte des activités a_i des différents réactifs :

$$\Delta G^{*\circ} + RT \text{ Log } f(a_i) = -nFE.$$

La mesure de E ne permet l'évaluation de $\Delta G^{*\circ}$ que si les coefficients d'activité sont donnés. En fait, les coefficients d'activités des corps en solutions solides sont très peu connus et l'on préfère les déterminer par cette méthode après avoir évalué les enthalpies libres standards au moyen d'une pile convenable ([105 à 107]).

En résumé, la détermination des enthalpies libres standard de réaction au moyen de piles à électrolytes solides présente souvent des difficultés. Il existe cependant des cas où la nature des réactifs ne nécessite ni l'introduction d'électrolytes intermédiaires, ni de correction due à la conduction électronique et où l'absence de solution solide permet d'obtenir directement l'enthalpie libre standard de réaction à l'état solide.

C'est le cas pour la pile

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$

dont la divergence des résultats obtenus par différents auteurs nous a amené à reprendre l'étude.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA PILE

Pb | $PbCl_2$ | AgCl | Ag

A. — Étude bibliographique.

I. — *Travaux de Haber et Tollockzo* (1904).

Haber et Tollockzo ([91]) étudièrent différentes sortes de piles Daniell et en particulier la pile

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag.$$

Du chlorure de plomb est fondu dans un tube en verre en forme d'U; un cylindre de chlorure d'argent enrobant un fil d'argent est alors légèrement enfoncé dans le sel de plomb fondu. Après refroidissement, du plomb étant fondu dans l'autre branche du tube en U, et après solidification soudé à un conducteur en plomb.

La f.e.m. de cette pile mesurée par un électromètre, croît de 477 à 500 mv lorsque la température varie de 145 °C à 250 °C (courbe 1 de la fig. 1). Cette croissance est, comme nous le verrons, en contradiction avec les données thermodynamiques de la réaction.

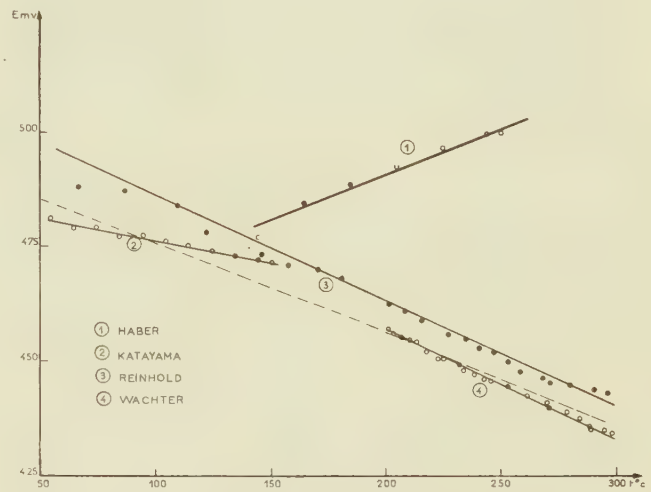


Fig. 1.

II. — *Travaux de Katayama* (1908).

Katayama ([93]) opère comme Haber mais utilise un conducteur de platine à la cathode au lieu d'un conducteur de plomb. Le tube en U est disposé dans un large tube de verre plongeant dans un bain de paraffine chauffé par une résistance de nickel.

Un thermomètre mesure la température entre les branches du tube en U. Les f.e.m. sont mesurées à 2 mv près par un électromètre capillaire. Le courant de chauffage est coupé pendant les mesures pour éliminer toute induction électrostatique.

Aux hautes températures, la f.e.m. est stable; l'équilibre de la pile se réalise rapidement. Aux températures inférieures à 80 °C l'équilibre est long à s'établir et les variations de température doivent être très lentes. L'intervalle de température étudié s'étend de 23 à 151 °C. La variation de la f.e.m., représentée par la courbe (2) de la figure 1 est linéaire et décroissante.

III. — *Travaux de Reinhold.*

Reinhold ([95]) au moyen du même dispositif expérimental qu'Haber mesure la f.e.m. entre 70 °C et 310 °C, température de fusion de l'eutectique constitué par les deux chlorures. En dessous de

70 °C les mesures ne sont plus reproductibles. La variation de la f.e.m. est représentée par la courbe (3) de la figure 1.

IV. — *Travaux de Wachter* (1932).

Wachter ([105]) prépare aussi la pile par fusions successives de réactifs dans un tube en U, mais il relie l'électrode de plomb à un conducteur de tungstène tandis que le conducteur d'argent pénètre à travers le chlorure d'argent jusqu'au chlorure d'argent pour éliminer tout potentiel de jonction. Les résultats donnés par quatre piles différentes ont donné des résultats particulièrement reproductibles. La courbe (4) de la figure 1 rend compte de la variation de la f.e.m. avec la température.

V. — *Travaux de Croatto et Bruno* (1947).

Ces auteurs ([97]) ont constitué la pile en accolant des petits cylindres de réactifs vraisemblablement préparés par fusion; ils ne précisent pas la nature des conducteurs utilisés. Entre 200 °C et 300 °C l'ordre de grandeur de la f.e.m. est 440 mv.

VI. — *Travaux de Sator* (1952).

La technique expérimentale utilisée par cet auteur ([101]) a été décrite au chapitre précédent.

La pile constituée par attaque d'une plaque d'argent par du chlore et vaporisation de chlorure de plomb sur une pastille de plomb donne

$$E = 440 \text{ mv à } 22 \text{ °C}$$

tandis que pour la pile préparée par électrolyse des sels solides

$$E = 460 \text{ mv à } 22 \text{ °C.}$$

VII. — *Conclusions.*

Récapitulons dans le tableau I les résultats trouvés par les différents auteurs :

TABLEAU I

Auteurs	Réalisation de la pile	Nature du conducteur à la cathode	Intervalle de température	Courbe de la figure 1	Emv = *f* (t °C)
Haber	fusion	plomb	145 °C — 250 °C	1	464 + 0,15 (t — 25)
Katayama	fusion	platine	23 °C — 151 °C	2	484 — 0,10 (t — 25)
Reinhold	fusion	plomb	67 °C — 300 °C	3	500 — 0,22 (t — 25)
Wachter	fusion (*)	tungstène	200 °C — 300 °C	4	496 — 0,23 (t — 25)
Croatto et Bruno	fusion		200 °C — 300 °C		environ 440
Sator	électrolyse du sel solide	argent	22 °C		460
	attaque chimique et vaporisations		22 °C		440

(*) Conducteur d'argent au contact du chlorure de plomb.

Ce tableau montre que les conditions expérimentales adoptées par les auteurs sont variées et les courbes de la figure 1 mettent en évidence une certaine divergence dans les résultats. La courbe tracée en tirets est la courbe « théorique », tracée à partir des grandeurs thermodynamiques trouvées dans les tables de constantes (*).

Dans le but de rechercher si les différentes conditions expérimentales ont une influence sur les résultats obtenus, nous avons fait l'étude de la pile réalisées par divers procédés :

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$

— piles où les électrolytes sont obtenus par solidification des sels fondus,

— piles où le chlorure de plomb est à l'état poudreux,

— piles réalisées avec des pastilles obtenues par compression des sels. L'influence de l'atmosphère ambiante a été étudiée sur cette dernière catégorie.

(*) L'établissement de l'équation de cette courbe sera donné au chapitre III.

B. — Étude Expérimentale.

I. — *Technique expérimentale.*

A. — *Piles préparées par fusion des sels.*

1) *Réalisation des piles.*

a) *Méthode de Katayama.*

La pile représentée sur la figure 2 a été réalisée de la façon suivante, dans le tube en verre en forme d'U, on a successivement

— fondu du chlorure de plomb,

— fondu du chlorure d'argent et introduit un fil d'argent dans le chlorure en fusion,

— fondu du plomb et introduit un conducteur de platine un peu avant la solidification du plomb

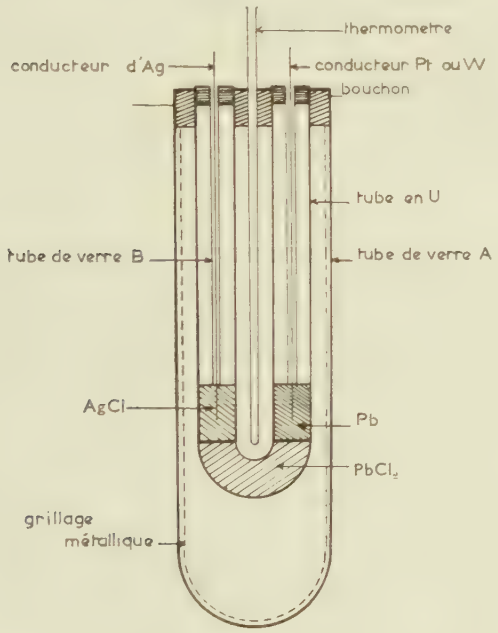


Fig. 2. — Réalisation des piles préparées par fusion.

(l'introduction prématurée du fil de platine dans le plomb fondu entraîne une attaque rapide du platine).

b) *Piles avec conducteur de tungstène à la cathode.*

Pour éviter cette dissolution susceptible de modifier la valeur de la f.e.m., des piles identiques aux précédentes ont été réalisées mais avec un conducteur de tungstène à la place du platine.

a) *Méthode de Wachter.*

Dans cette pile, le conducteur d'argent pénètre dans le chlorure de plomb. Un fil de tungstène est utilisé à la cathode.

2) *Dispositif de chauffage. Mesure de la température.*

Le tube en U contenant la pile est placé dans un large tube de verre A plongeant dans un bain d'huile thermostaté, dans lequel il est possible d'étudier simultanément deux piles. Le tube en U est maintenu par un bouchon de caoutchouc fermant le tube A. Un thermomètre à mercure donne la température entre les branches du U; celle-ci est déterminée au dixième de degré et peut varier de 25 °C à 160 °C.

3) *Mesures électriques.*

Le montage est protégé électrostatiquement pour éliminer les potentiels parasites.

— le tube A contenant la pile est tapissé d'un grillage métallique;

— les conducteurs sont des fils blindés.

— tous les blindages sont reliés à la terre.

La f.e.m. est mesurée à 0,2 mv près avec un millivoltmètre Radiometer dont l'impédance d'entrée est 10^{12} ohms. Cette valeur élevée de l'impédance est nécessaire puisque la résistance des piles est de l'ordre de 10^6 ohms à 25 °C.

B. — *Piles préparées avec le chlorure de plomb à l'état poudreux.*

Le chlorure de plomb est tassé au fond du tube en U et serré entre un cylindre de chlorure d'argent et un cylindre de plomb préparés auparavant par fusion et muni d'un conducteur de tungstène. Le serrage est réalisé par la pression des petits tubes de verre B (fig. 2).

C. — *Piles réalisées avec des pastilles.*

1) *Réalisation des piles.*

Les électrolytes sont sous forme de pastilles obtenues par compression des sels à 2 500 kg cm^{-2}. Ces pastilles ont 13 mm de diamètre et environ 1 mm d'épaisseur.

L'anode est une plaque d'argent circulaire de même diamètre que les pastilles sur laquelle est soudé un conducteur d'argent.

La cathode est constituée soit par un cylindre de plomb avec un conducteur de tungstène ou de platine, soit par une pastille de plomb et une pastille d'argent juxtaposées, cette dernière étant reliée à un conducteur d'argent.

Ces différentes pastilles sont placées les unes contre

les autres dans un tube de verre et serrées par deux tubes de verre de diamètre inférieur. Ce serrage est maintenu par une cellule en laiton (fig. 3). Celle-ci

— Une deuxième série de mesures était faite, à température croissante et pour certaines piles à nouveau à température décroissante.

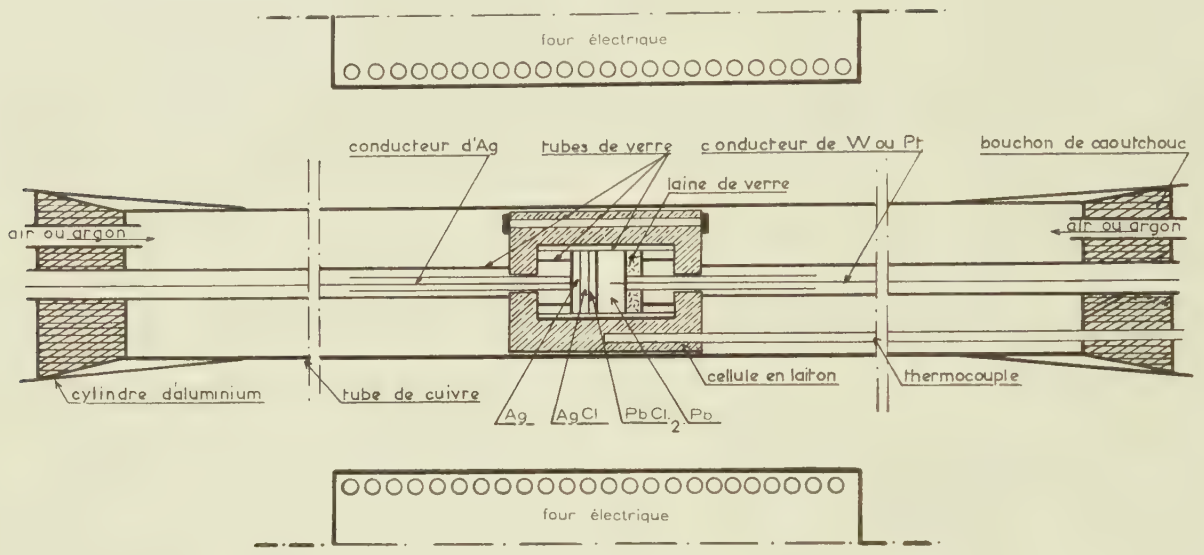


Fig. 3.

est introduite dans un tube de cuivre permettant de travailler sous atmosphère contrôlée.

2) *Dispositif de chauffage. Mesure des f.e.m.*

L'ensemble décrit est introduit dans un four du type Chevenard-Joumier fabriqué par A.D.A.M.E.L. La température est mesurée par un couple thermo-électrique chromel-alumel introduit dans une cavité de la cellule de laiton. Le domaine de température étudié s'étend de 25 °C à 300 °C qui est la limite supérieure imposée par la formation d'un entectique des deux chlorures à 314 °C ([108 à 114]).

Le tube de cuivre sert de cage de Faraday pour la pile et pour les conducteurs isolés par des tubes de verre. Les mesures sont réalisées avec le millivoltmètre Radiometer.

II. — *Résultats expérimentaux.*

Les études ont été menées de la façon suivante :

— Les piles étaient d'abord chauffées vers 150 °C ; à cette température la f.e.m. devenait stable au bout de 4 à 5 h.

— Une première série de mesures était faite en faisant décroître la température, la f.e.m. restait stable jusqu'à environ 50 °C et pour certaines piles jusqu'à la température ordinaire.

Les variations de la température étaient très lentes. Le temps de stabilisation des f.e.m. était de 2 à 3 h au-dessus de 100 °C, tandis qu'en dessous de cette température il pouvait atteindre 8-10 h.

A. — *Piles préparées par fusion des sels.*

1) *Piles avec conducteur de platine à la cathode.*

Deux piles étudiées dans les mêmes conditions que KATAYAMA ont donné les résultats rassemblés dans le tableau II et la figure 4.

TABLEAU II

t °C	E_1 mV	E_2 mV
150,0	470,0	468,0
137,0	473,0	471,0
129,0	473,9	471,7
110,5	478,0	475,9
90,5	481,1	478,4
64,5	484,8	483,0
50,0	486,8	—
58,0	486,0	—
74,5	484,2	481,8
93,5	481,1	478,8
121,0	476,7	474,2
140,5	473,0	469,2

Les f.e.m. de chacune des deux piles varient linéairement avec la température; les points expérimentaux s'écartent au maximum de 2 mv de la droite moyenne.

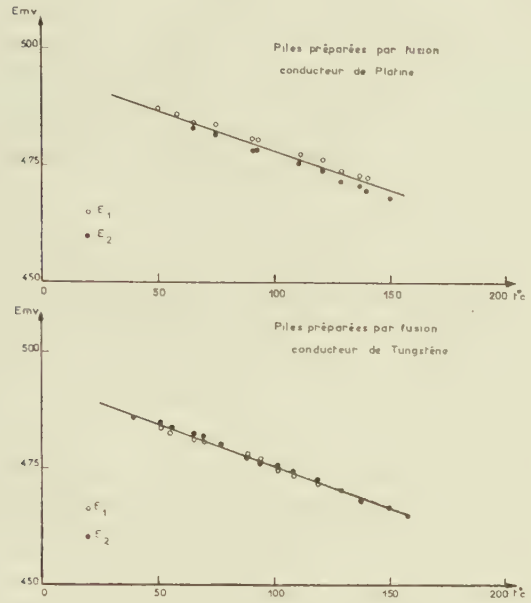


Fig. 4.

2) *Piles avec conducteur de tungstène à la cathode.*

Les piles étudiées (tableau III) ont donné des résultats plus reproductibles que les piles précédentes.

TABLEAU III

t °C	E_1 mV	E_2 mV
157,2	465,2	465,1
137,8	469,0	468,3
119,0	472,6	471,6
101,6	475,6	474,8
89,1	478,1	477,6
77,0	480,7	480,6
65,5	482,1	482,9
56,1	482,9	484,0
39,3	—	486,2
51,6	484,0	484,6
69,8	481,1	482,0
94,1	477,3	477,1
108,5	474,8	474,0
149,5	466,5	466,8
137,8	468,7	468,2
129,0	470,3	470,6

Les points expérimentaux s'écartent au maximum de 0,75 mv de la droite moyenne tracée sur la figure 4.

3) *Piles du type Wachter.*

Trois piles ont été étudiées avec le conducteur d'argent pénétrant dans le chlorure de plomb (tableau IV).

TABLEAU IV

t °C	E_1 mV	t °C	E_2 mV	t °C	E_3 mV
154,0	467,3	160,0	466,2	160,0	466,6
135,0	471,1	140,0	470,0	140,0	470,2
116,4	474,4	120,0	473,2	120,0	473,4
101,2	477,3	100,0	476,8	100,0	477,2
88,8	479,7	80,0	480,2	80,0	480,6
76,2	481,2	60,3	484,3	60,3	483,5
66,0	483,6	40,3	487,8	40,3	484,2
55,4	485,3	34,6	488,2	34,6	484,0
30,6	489,0	51,3	486,0	51,3	483,8
25,8	489,8	71,4	481,9	71,4	482,0
51,3	485,9	89,3	479,5	89,3	480,0
93,6	479,4	110,0	477,4	110,0	476,8
108,0	477,0	130,0	472,5	130,0	473,0
122,0	474,2	149,0	468,8	149,0	469,2
150,0	468,5				

La f.e.m. de ces piles varie linéairement avec la température (fig. 5). La reproductibilité des expériences est aussi bonne que celle des piles précédentes.

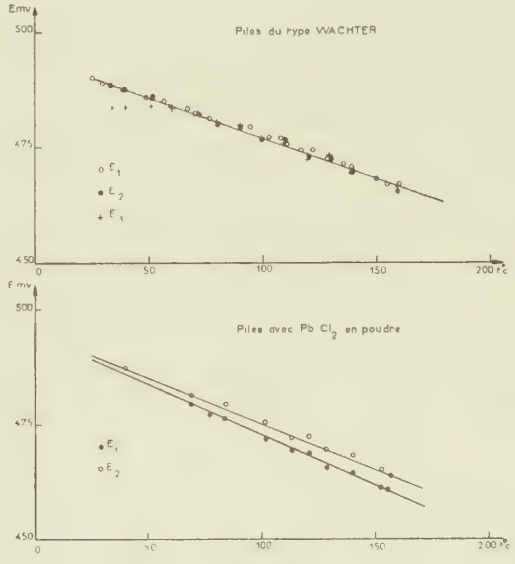


Fig. 5.

B. — *Piles avec* $PbCl_2$ *en poudre.*

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V et la figure 5.

TABLEAU V

t °C	E_1 mV	E_2 mV
152,0	460,8	465,0
129,5	465,2	469,0
113,2	469,1	472,1
101,5	472,9	475,0
84,1	476,0	478,8
69,0	478,7	480,9
77,5	476,8	—
96,0	474,2	—
120,6	468,2	472,1
140,5	464,2	468,3
156,7	460,0	464,0
113,0	471,2	472,2
91,6	—	477,8

La reproductibilité des expériences est moins bonne car les f.e.m. des deux piles diffèrent de 2 à 4 mV.

C. — *Piles réalisées avec des pastilles.*

1) *Piles avec conducteur de platine* (tableau VI, fig. 6).

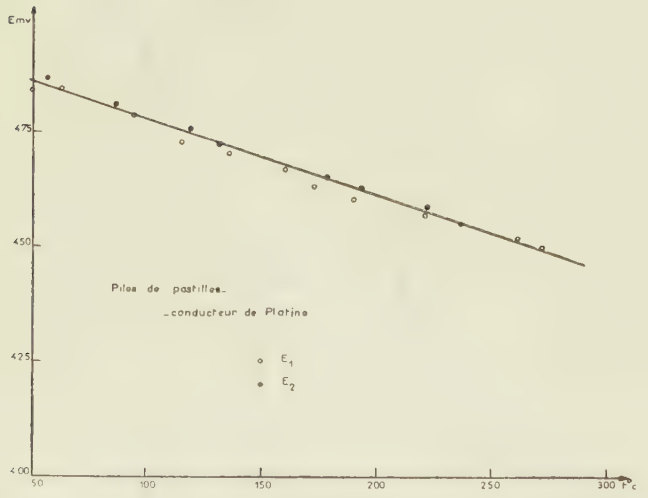


Fig. 6.

Les variations de la f.e.m. avec la température sont sensiblement linéaires mais la reproductibilité n'est pas bonne; certains points expérimentaux s'écartent de 3 mV de la droite moyenne.

TABLEAU VI

t °C	E_1 mV	t °C	E_2 mV
172,0	463,0	193,0	462,8
115,0	472,7	132,2	472,2
49,2	484,1	86,2	480,8
135,0	470,6	56,2	487,1
190,2	460,5	119,0	475,5
236,0	454,7	178,5	465,0
260,7	452,0	222,0	459,0
271,0	449,8		
221,0	457,0		
160,0	466,9		
93,5	478,6		
61,2	484,4		

2) *Piles à conducteur de tungstène* (tableau VII, fig. 7).

TABLEAU VII

t °C	E_1 mV	t °C	E_2 mV	t °C	E_3 mV
185,5	461,1	164,5	465,0	158,7	464,0
138,0	470,8	110,5	473,8	112,2	472,1
93,5	478,0	74,2	478,1	65,7	479,0
55,0	486,2	139,0	470,0	123,0	470,8
107,0	475,5	176,0	463,0	179,0	461,0
171,0	463,6	146,0	468,2	224,7	453,0
217,5	456,2	89,0	476,8	190,7	458,9
257,5	450,5	56,2	482,8	144,7	467,0
		125,0	472,5	102,0	474,0
		191,2	460,4	58,5	484,2
		234,0	453,2	94,5	476,8
		170,7	463,3	202,2	450,4
		213,5	456,9	207,0	456,3
		240,0	452,4	254,0	448,4

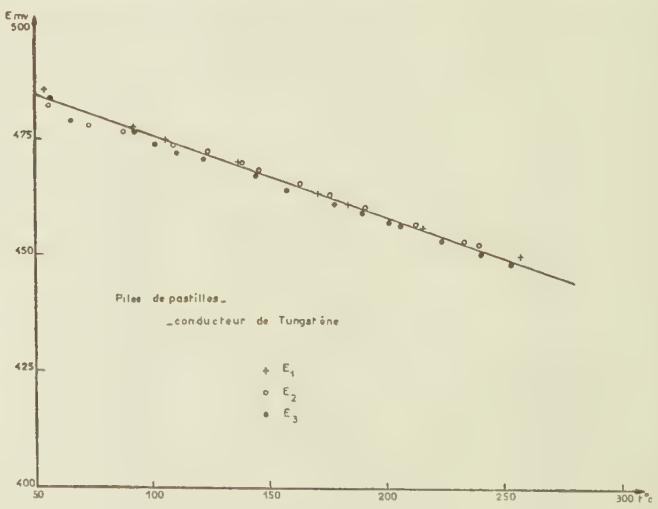


Fig. 7.

Les expériences n'ont pu être faites au delà des 260 °C car à cette température le fil de tungstène se descelle de la masse de plomb et les mesures deviennent incohérentes.

Entre 100 °C et 150 °C la reproductibilité est satisfaisante puisque les points expérimentaux ne s'écartent pas de plus de 1,5 mV de la droite moyenne. Au-dessus de 150 °C, la concordance est meilleure.

3) *Piles à conducteur d'argent à la cathode.*

Les piles précédentes sont réalisées avec un conducteur de platine ou de tungstène à la cathode, le conducteur à l'anode étant en argent.

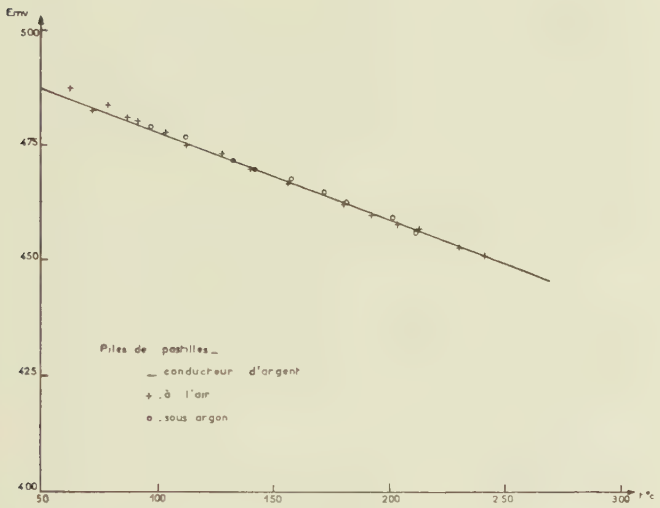


Fig. 8.

Afin d'éliminer cette dissymétrie susceptible de donner naissance à des forces thermoélectriques, les piles à conducteur d'argent aux deux électrodes ont été étudiées (tableau VIII, fig. 8).

Ces deux piles, comme toutes les précédentes, ont été étudiées en présence d'air. Il nous a paru

TABLEAU VIII

t °C	E_1 mV	t °C	E_2 mV
203,5	458,2	127,6	473,5
180,0	462,0	91,0	480,5
78,5	484,1	62,5	487,5
72,1	482,5	103,5	478,0
87,3	480,9	156,1	467,3
112,1	475,5	192,4	460,1
140,2	470,0	212,0	457,0
230,5	453,0	241,2	451,5

interessant de rechercher si la nature de l'atmosphère a une influence sur le comportement des piles.

Le tableau IX donne les résultats obtenus en atmosphère d'argon.

TABLEAU IX

t °C	E mV
157,1	468,5
181,0	462,8
200,5	459,0
141,3	470,1
171,0	465,0
211,3	456,5
132,5	472,0
112,0	477,1
96,8	479,0

La figure 8 montre que la nature de l'atmosphère n'a aucune influence sur l'excellente reproductibilité des expériences.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus est rapporté dans le tableau suivant.

Type de pile	Équations des droites expérimentales : $EmV = a - b\,(t\,°C - 25)$
Électrolytes obtenus par fusion des sels — conducteur de Pt	$E = 490 - 0{,}16\,(t - 25)$
Électrolytes obtenus par fusion des sels — conducteur de W	$E = 489 - 0{,}18\,(t - 25)$
Électrolytes obtenus par fusion des sels — conducteur de W (type Wachter)	$E = 490 - 0{,}18\,(t - 25)$
Chlorure de plomb en poudre, conducteur de W	$E_1 = 490 - 0{,}20\,(t - 25)$ $E_2 = 489 - 0{,}22\,(t - 25)$
Électrolytes sous forme de pastilles — conducteur de Pt	$E = 489 - 0{,}16\,(t - 25)$
Électrolytes sous forme de pastilles — conducteur de W	$E = 488 - 0{,}17\,(t - 25)$
Électrolytes sous forme de pastilles — conducteur d'Ag (à l'air et sous argon)	$E = 492 - 0{,}19\,(t - 25)$

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RÉSULTATS

I. — *Reproductibilité des expériences.*

Les courbes précédentes montrent que les piles avec conducteur de tungstène à la cathode donnent des résultats plus reproductibles que celles avec conducteur de platine. Cette différence s'explique facilement par le fait que le fil de platine introduit dans le plomb en fusion est en partie dissous par celui-ci, tandis que le fil de tungstène reste intact. L'excellente reproductibilité obtenue avec le conducteur d'argent montre que le chauffage jusqu'à 300 °C d'une pastille d'argent accolée à une pastille de plomb ne donne pas lieu à la formation d'une solution Pb — Ag ou tout au moins que la cinétique de cette formation est très lente puisque les valeurs trouvées en fin d'expériences au bout de 10 à 15 jours concordent avec les premières mesures.

Il convient maintenant de comparer les résultats obtenus avec les différentes piles à conducteur de tungstène. Tout d'abord, les piles réalisées avec le chlorure de plomb en poudre ont donné des résultats peu reproductibles, ceci est sans doute dû à l'impossibilité de tasser les poudres de façon strictement identique et aussi au contact défectueux entre l'électrolyte poudreux et les pastilles.

Les piles préparées par fusion des sels ont donné des résultats reproductibles entre 50 °C et 160 °C. Entre les piles simples et les piles type Wachter, dont le conducteur d'argent se prolonge jusqu'au chlorure de plomb, il n'a pas été trouvé de différence sensible puisque leurs f.e.m. sont représentées respectivement par :

$$E_{mv} = 489 - 0{,}18\,(t - 25)$$
$$E_{mv} = 490 - 0{,}18\,(t - 25).$$

Les piles constituées par des pastilles donnent des résultats sensiblement identiques puisque entre 100 °C et 260 °C :

$$E_{mv} = 488 - 0{,}17\ (t - 25).$$

Enfin la pile à conducteur d'argent a donné :

$$E_{mv} = 492 - 0{,}19\ (t = 25).$$

On peut donc adopter comme représentation moyenne de la f.e.m. en fonction de la température :

$$E_{mv} = a - b\ (t\ ^{\circ}C - 25)$$

avec

$$a = 490 \pm 2$$
$$b = 0{,}18 \pm 0{,}01.$$

Ces résultats montrent, par conséquent, que les piles préparées par fusion des électrolytes donnent les mêmes résultats que celles où les électrolytes sont à l'état de pastilles obtenues par compression des sels. La première catégorie des piles a l'avantage d'assurer de meilleurs contacts entre les électrolytes puisqu'elle permet des mesures jusqu'à la température ambiante (fig. 4), tandis que les piles de pastilles mettent beaucoup plus de temps à atteindre l'équilibre aux basses températures et commencent à donner des résultats dispersés vers 80 °C (fig. 7 et 8).

Cependant la technique de la fusion est moins générale car elle ne peut s'appliquer facilement qu'aux composés qui fondent à température assez basse sans se décomposer et de plus elle risque de provoquer la formation de solutions entre les réactifs.

II. — *Comparaison des résultats avec les données thermodynamiques.*

Les chlorures d'argent et de plomb servant d'électrolytes dans la pile :

$$Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$$

ont une conduction purement électrolytique. Il a été montré, en effet, que la conduction du chlorure d'argent est entièrement cationique ([108 à 111]), tandis que le chlorure de plomb a une conduction purement anionique ([46, 108, 112, 113]). Par conséquent, la f.e.m. mesurée est liée à l'enthalpie libre de la réaction par la relation simple :

$$\Delta G = -2\,FE.$$

De plus, d'après Tubandt ([108 a]) et Palkin ([114]) les deux chlorures ne présentent pas de miscibilité à l'état solide. Plus récemment Wagner et Zimens ([115]) ont indiqué qu'il se dissolvait 0,63 mole % de $PbCl_2$ dans AgCl à 270 °C. Il est donc possible de considérer que les deux chlorures constituent des phases pratiquement pures, la f.e.m. E donne donc directement la valeur de l'enthalpie libre standard :

$$\Delta G^{*\circ} = -2\,FE$$

pour la réaction :

$$Pb + 2\,AgCl = PbCl_2 + 2\,Ag.$$

Le tableau X permet de vérifier la concordance entre les valeurs « théoriques » des enthalpies et

entropies standard de réaction calculées à partir des tables de constantes ([8]) et les valeurs calculées à partir des résultats de l'étude expérimentale des piles :

$$E_{298^\circ K} = (490 \pm 2)\ mV$$

$$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_{298^\circ K} = (0{,}18 \pm 0{,}01)\ mV\ degré^{-1}.$$

TABLEAU X

Grandeurs thermodynamiques standard à 298 °K	Valeurs « théoriques »	Valeurs trouvées à partir des piles
$\Delta G^{*\circ}$	— 22 566 cal	— (22 600 ± 90) cal
$\Delta S^{*\circ}$	— 8,5 cal. degré$^{-1}$	— (8,3 ± 0,5) cal. degré$^{-1}$
$\Delta H^{*\circ}$	— 25 126 cal	— (25 070) ± 240) cal

Cette concordance remarquable n'est pas étonnante, car les grandeurs thermodynamiques données par les tables ont été déterminées à partir de piles à électrolytes dissous, en particulier pour le chlorure de plomb, à partir de piles à solutions saturées ([116]) dont nous verrons plus loin l'étroite correspondance avec les piles à électrolytes solides.

La variation de la f.e.m. en fonction de la température peut être calculée à partir des valeurs de l'enthalpie et l'entropie standards de réactions obtenues à partir des tables de constantes et à partir des valeurs des chaleurs spécifiques des réactifs en fonction de la température ([42]). En effet :

$$E_T = \frac{\Delta G_T^{*\circ}}{2F}$$

et

$$\Delta G_T^{*\circ} = \Delta H^{*\circ}_{298^\circ K} + \int_{298^\circ K}^{T} \Delta C_p dT - T\Delta S^{*\circ}_{298^\circ K} - T \int_{298^\circ K}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta C_p = -9{,}25 + 7{,}75.10^{-3}T + 6{,}12.10^{5}T^{-2}$$

$$E_{mV} = 447{,}4 + 1{,}18\ T - 0{,}20\ T\ Log\ T + 0{,}08.10^{-3}T^2 + 6{,}63.10^{3}\ T^{-1}$$

La courbe (3) en tirets de la figure 9 représente la f.e.m. « théorique » ainsi calculée en fonction de la température. Les courbes (1) et (2) représentent les droites expérimentales extrêmes d'équations :

$$E_{mV} = 492 - 0{,}19\ (t - 25) \qquad (1)$$

$$E_{mV} = 488 - 0{,}17\ (t - 25). \qquad (2)$$

La concordance entre les courbes expérimentales et la courbe théorique est excellente puisque l'écart de 3 mV existant à 275 °C correspond à une erreur de 1 % sur la détermination des chaleurs spécifiques des corps participant à la réaction.

III. — *Comparaison des résultats des piles à électrolytes solides et des piles à électrolytes en solution aqueuse.*

La détermination de l'enthalpie libre d'une réaction à l'état solide peut aussi se faire à l'aide d'une pile d'électrolytes en solutions aqueuses saturées

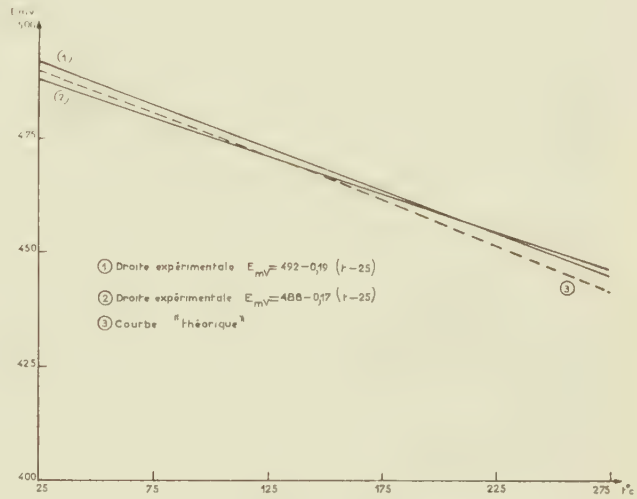


Fig. 9.

puisque le potentiel chimique d'un sel pur à l'état solide est égal à celui du sel en solution saturée.

Ainsi la réaction :

$$Pb_{solide} + 2\ AgCl_{solide} = PbCl_{2\,solide} + 2\ Ag_{solide}$$

peut être étudiée par la pile :

$$Pb_{solide} \mid PbCl_{2\ sol.\ saturée} \mid AgCl_{sol.\ saturée} \mid Ag_{solide} \quad (I)$$

Cependant cette pile possède un potentiel de jonction liquide dû à l'absence de chlorure de plomb à l'électrode AgCl—Ag et de plus, pour minimiser la différence de composition de l'électrolyte il est préférable d'ajouter un électrolyte auxiliaire, tels que HCl, KCl ou $Pb(ClO_4)_2$. Ainsi la pile :

$$Pb \mid PbCl_{2\ solide},\ HCl\ (1\ M) \mid PbCl_{2\ solide},\ AgCl_{solide},\ HCl\ (1\ M) \mid Ag \quad (II)$$

élimine ces deux inconvénients.

Gerke ([116]) a fait l'étude des piles :

$$Pb \mid Pb(ClO_4)_2 \mid Pb,\ Hg_{c_1} \qquad (III)$$

et

$$Pb,\ Hg_{c_1} \mid PbCl_{2\,solide},\ HCl\ (1\ M) \mid PbCl_{2\ solide},\ AgCl_{solide},\ HCl\ (1\ M) \mid Ag \qquad (IV)$$

Il a obtenu pour la pile III :

$$E_{298\,°K} = 5{,}7 \text{ mV}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{298\,°K} = + 0{,}016 \text{ mV degré}^{-1}$$

et pour la pile IV :

$$E_{298\,°K} = 484{,}3 \text{ mV}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{298\,°K} = - 0{,}202 \text{ mV dégré}^{-1}.$$

Par conséquent, la f.e.m. de la pile (II) qui est équivalente à la somme des f.e.m. des piles (III) et (IV) a pour valeur :

$$E_{298\,°K} = 490 \text{ mV}$$

et un coefficient de température

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{298\,°K} = - 0{,}186 \text{ mV degré}^{-1}.$$

Ces valeurs concordent parfaitement avec celles que nous avons obtenues avec les piles à électrolytes solides.

CONCLUSION

Des réactions en milieu solide ont été étudiées à haute température après la mise au point de méthodes de dosage convenables. L'étude des doubles décompositions :

$BaSO_4 + Li_2CO_3 = BaCO_3 + Li_2SO_4$ à 530 °C. (I)
$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$
à 500 °C, 600 °C, 700 °C. (II)
$BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$
à 650 °C, 700 °C (III)
$BaSO_4 + Na_2CrO_4 = BaCrO_4 + Na_2SO_4$ à 750 °C (IV)
$BaSO_4 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + K_2SO_4$ à 750 °C (V)

a permis de déterminer le nombre et la nature des solutions solides se formant au cours de ces réactions. Il a été montré que le système I est univariant, que les systèmes II et III sont divariants enfin que les systèmes IV et V sont trivariants.

L'indétermination obtenue dans le cas des réactions :

$PbSO_4 + Na_2CrO_4 = PbCrO_4 + Na_2SO_4$ à 700 °C (VI)
$PbSO_4 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + K_2SO_4$ à 700 °C (VII)

indique que lorsque l'enthalpie libre de réaction est trop élevée cette méthode doit être complétée par des études d'analyse thermique ou de rayons X.

Dans le cas particulier de la réaction II il a été vu que, contrairement à ce que pensait Spring, une forte compression à température ambiante n'a aucune influence. En revanche, à haute température et à pression ordinaire il s'établit un équilibre thermodynamique rendu possible grâce à la formation de la solution solide $Na_2(CO_3, SO_4)$. Une étude aux rayons X a révélé que la trempe conserve à la température ordinaire cette solution.

La détermination des constantes d'équilibres dans le cas des systèmes multivariants a mis en relief que les solutions solides se comportent de façon quasi-parfaite. Ce résultat a permis la détermination des enthalpies libres standard de réaction avec une meilleure précision que celle obtenue par la méthode classique de détermination à partir des enthalpies libres de formation des composés données par les tables. De plus, les enthalpies libres de formation du carbonate de potassium et du chromate de baryum non évaluées jusqu'à ce jour ont été déterminées et les valeurs trouvées sont en bon accord avec les calculs basés sur l'additivité des entropies ou des mesures de produit de solubilité.

L'étude des réactions II et III à l'état fondu a confirmé la continuité des lois des équilibres thermodynamiques lors du passage de l'état solide à l'état fondu.

Enfin, la méthode de détermination des enthalpies libres de réaction au moyen des piles à électrolytes solides a été utilisée pour la réaction :

$$Pb + 2\,AgCl = PbCl_2 + 2\,Ag \qquad (8)$$

Divers procédés expérimentaux ont été utilisés pour cette étude et leur validité discutée. Les résultats trouvés ne sont pas sensibles à la nature de l'atmosphère ambiante et concordent parfaitement avec les valeurs thermodynamiques trouvées dans les tables de constantes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. Spring. — *Z. Phys. Chem.*, 1888, **2**, 532; *Bull. Soc. Chim.*, 1884, **41**, 488; 1885, **44**, 166; 1886, **46**, 299.
(2) J. A. Hedvall. — *Einführung in die Festkörperchemie*. Braunscheweig, 1952.
(3) C. Tubandt et H. Reinhold. — *Z. Phys. Chem.*, 1929, A **140**, 291.
(4) H. L. Link et L. J. Wood. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2320.
(5) H. L. Link et L. J. Wood. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 766.
(6) L. J. Wood. — *School Sci. Math.*, 1945, **45**, 623.
(7) K. K. Kelley. — *Bull. U.S. Bur. Mines*, 1949, n° 476, Evaluation of high température heat capacities of organic compounds.
(8) F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe. — *Selected values of chemical thermodynamic properties*, National bureau of standards, 1952.
(9) H. Ulich. — *Z. Electrochem.*, 1939, **45**, 524.
(10) K. K. Kelley. — *Bull. U. S. Bur. Mines*, 1934, n° 371

(11) I. Prigogine et R. Defay. — *Thermodynamique chimique*. Edts Desoer, Liège, 1950.
(12) J. W. Gibbs. — *Équilibre des systèmes chimiques* (traduit par Le Chatelier), G. Carré et C. Naud, Paris, 1899.
(13) P. W. Bridgman. — *The Physics of high pressure*. Bell and sons, London, 1952.
(14) H. Hauffe. — *Reaktionen in und an Festen Stoffen*. Springer Verlag, 1955.
(15) W. E. Garner. — *Chemistry of the solid state*. Butterworths scientific publications, 1955.
(16) G. Cohn. — *Chem. Rev.*, 1948, **42**, 527-79.
(17) J. H. Van't Hoff. — *Etudes de dynamique chimique*, Amsterdam, Frederik Muller et C°, 1884; *Z. Phys. Chem.*, 1887, 1, 166.
(18) G. Tammann. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, 149, 21.
(19) N. F. Mott et R.W. Gurney. — *Electronic processes in ionic crystals*. University Press, Cambridge, 1941.
(20) R. M. Barrer. — *Diffusion in and through solids*. University Press, Cambridge, 1941.
(21) W. Jost. — *Diffusion in solids, liquids, gases*. Academic Press, New York, 1952.
(22) J. A. Hedvall. — *Z. anorg. Chem.*, 1916, **96**, 64; 1916, **98**, 57.
(23) G. Vigneron. — *L'analyse thermique de* 1939 à 1948. Imprimerie Jacobs, Bruxelles, 1949.
H. J. Borchardt. — *J. Chem. Educ.*, 1956, **33**, 103.
W. J. Smothers et Yao Chiang. — *Differential thermal analysis*. Chemical publishing Co. New York, 1958.
(24) W. Spring. — *Z. Phys. Chem.*, 1888, **2**, 536.
(25) W. Hallock. — *Am. J. Sci.*, 1889, **37**, 402.
(26) D. Balarew. — *Z. anorg. Chem.*, 1924, **134**, 117.
(27) F. Taradoire. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 866 et 1249; 1940, **7**, 720.
(28) E. P. Perman. — *Proc. Roy. Soc.*, 1907, **A** 79, 310; *Chem. News*, 1907, **96**, 3.
(29) E. P. Perman. — *Chem. News.*, 1903, **88**, 197.
(30) H. Forestier, Ch. Haasser et M^me^ J. Escard Longuet. — *Colloque inter. réactions dans l'état solide*, Paris, 1948, p. 117; Gothenburg, 1952, p. 41.
(31) M^me^ Mathieu, Mathieu et Paic. — *Compt. Rend.*, 1931, **192**, 416.
(32) E. B. Thomas et L. J. Wood. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 92.
(33) L. H. Parker. — *J. Chem. Soc.*, 1914, **105**, 1504; 1918, **113**, 396.
(34) C. Lea. — *Am. J. Sci.*, 1893, **46**, 241 et 413; 1894, **47**, 377.
(35) J. Johnston et L. H. Adams. — *Am. J. Sci.*, 1913, **35**, 205.
(36) P. W. Bridgman. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 825.
(37) L. C. Berg, O. K. Yakateva et E. M. Savitskii. — *Doklady. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1950, **75**, 383.
(38) H. A. Larsen et H. G. Drickamer. — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 1249.
(39) M. E. Pozin et A. M. Ginstling. — *Zhur. Priklad. Khim.*, 1954, **27**, 376.
(40) R. Mole et R. Hocart. — *Compt. Rend.*, 1949, **229**, 424.
(41) A. Thierr-Sorel. — *Bull. Soc. Franc. minéral et crist.*, 1955, **78**, 542.
(42) O. Kubaschewski et E. L. L. Evans. — *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press, London, 1956.
(43) W. M. Latimer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1480; *Oxidation Potentials*, p. 359; Prentice-Hall. Inc. New York, 1952.
(44) W. A. Weyl. — *Conférence présentée au* 10^e^ *Congrès de l'Institut International de Chimie Solvay*, Bruxelles, mai 1956.
(45) C. P. Smyth. — *Dielectric behavior and structure*. Mc Graw Hill. New York, 1955.
(46) J. B. Wagner et C. Wagner. — *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**, 509.
(47) J. W. Vogt et L. J. Wood. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1259.
(48) H. F. Mason. — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 796.
(49) P. Duhem. — *Thermodynamique et Chimie.*, p. 76, Librairie A. Hermann, 1902.
(50) J. H. Van't Hoff. — *Z. Phys. Chem.*, 1890, **5**, 322.
(51) H. Le Chatelier. — *Compt. Rend.*, 1894, **118**, 350 et 709.
(52) M. Amadori. — *Atti. réale accad. Lincei*, 1912, **21**, 65.
(53) S. E. Makarov et S. N. Krasnikov. — *Izvest. Sektora Fiz. Khim. Anal. Inst. Obsh. Neorg. Khim Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1956, **27**, 268.
(54) N. S. Kurnakov, C. F. Zhemtschuskny. — *Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obsh*, 1907, **39**, 122.
N. S. Kurnakov et S.E. Makarov. — *Izvest. Sektora Fiz. Khim. Anal. Inst. Obsh. Neorg. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1930, **4**, 307.
(55) A. N. Khlapova. — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1958, **119**, 1167.
(56) A. N. Khlapova et E. E. Burovaya. — *Zhur Neorg. Khim.*, 1957, **2**, 1864.
(57) C. Duval. — *Traité de microanalyse minérale*. Presses Scientifiques Internationales, Paris, 1954.
(58) O. Schott. — *Beitrag zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen*. Braunschweig, 1881.
(59) I. N. Belyaev et M. L. Sholokhovich. — *Sbornik Statei Obshchei Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1953, **1**, 134.
(60) G. Calcagni. — *Atti. reale accad. Lincei.*, 1912, **21**, 483.
(61) L. S. Ramsdell. — *Ann. Minéral.*, 1939, **24**, 109.
(62) M. A. Bredig. — *J. Phys. Chem.*, 1942, **46**, 747.
(63) F. C. Kracek et C. J. Ksanda. — *J. Phys. Chem.*, 1930, **34**, 1741.
(64) A. N. Khlapova. — *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1955, **105**, 500; *Zhur. Neorg. Khim.*, 1956, **1**, 2561.
(65) L. K. Frevel. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 290.
W. H. Zachariasen et G. E. Ziegler. — *Z. Krist.*, 1931, **81**, 92.
E. L. Kreidl et I. Simon. — *Nature*, 1958, **181**, 1529,
(66) H. Fischmeister. — *Acta Cryst.*, 1954, **7**, 776.
(67) W. Grahmann. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **81**, 257.
(68) W. Meyerhoffer. — *Z. Phys. Chem.*, 1901, **38**, 307; 1905, **53**, 513.
(69) H. Rose. — *Pogg. Ann.*, 1855, **94**, 481.
(70) L. Bourgeois. — *Compt. Rend.*, 1879, **88**, 382; *Bull. Soc. Franc. Min.*, 1879, **2**, 83; *Bull. Soc. Chim.*, 1879, **31**, 243.
(71) A. Michel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 465.
(72) L. Stibing. — *Z. Krist.*, 1906, **41**, 611.
(73) M. Amadori. — *Atti. reale Accad. Lincei.*, 1913, **22**, 453.
(74) W. H. Zachariasen et G. E. Ziegler. — *Z. Krist.*, 1931, **80**, 164.
(75) N. N. Volkov et L. A. Dubinskaya. — *Izvest. Fiz. Khim. Nauch. Issledovatel Inst. Irkutsk Univ.*, 1953, **2**, 48.
(76) E. Groschuff. — *Z. anorg. Chem.*, 1908, **58**, 106.
(77) I. S. Rassonskaya et A. G. Bergman. — *Zhur. Obsh. Khim.*, 1953, **23**, 7.
(78) I. S. Rassonskaya. — *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1951, **78**, 279.
(79) E. Flach. — *Neues Jahrb min.*, 1913, **1**, 212.
(80) M. M. Popov et V. P. Kolesov. — *Zhur. Obsch. Khim.*, 1956, **26**, 2385.
(81) V. A. Kireev. — *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, 1947, **17**, 1229.
(82) B. Jakuszewski. — *Lodz Towarz Nauk. Wydział III Acta Chim.*, 1958, **3**, 5.
(83) N. P. Zhuk. — *Zhur. Phys. Khim.*, 1954, **28**, 1524 et 1690.
(84) F. M. Jager et H. C. Germs. — *Z. anorg. Chem.*, 1921, **119**, 145.

(85) H. Wagner. — *Z. angew. Chem.*, 1931, **44**, 665.
(86) H. Wagner, R. Haug et M. Zipfel. — *Z. anorg. Chem.*, 1932, **208**, 249.
(87) F. Quittner, J. Sapgir et N. Rassudowa. — *Z. anorg. Chem.*, 1932, **204**, 315.
(88) A. Linz. — *Ind. Eng. Chem.* 1939, **31**, 298.
(89) A. Karaus et M. T. Tabellini. — *Pitture e vernici.*, 1948, **4**, 223.
(90) G. Calcagni et D. Marotta. — *Atti. reale accad. Lincei*, 1912, **21**, 240.
(91) F. Haber et St. Tolloczo. — *Z. anorg. chem.*, 1904, **41**, 407.
(92) F. Haber. — *Ann. Physik. Chem.*, 1908, **26**, 963.
(93) M. Katayama. — *Z. Physik. Chem.*, 1908, A **61**, 566.
(94) R. Lorenz et M. Katayama. — *Z. Physik. Chem.*, 1908, A **62**, 119.
(95) H. Reinhold. — *Z. anorg. chem.*, 1928, **171**, 181.
(96) H. Reinhold. — *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 361.
(97) U. Croatto et C. Bruno. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1948, **78**, 881; *Ricerca Sci. e ricostruz.*, 1947, **17**, 1998.
(98) A. G. Verduch et C. Wagner. — *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 558.
(99) K. Kiukkola et C. Wagner. — *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**, 308.
(100) K. Kiukkola et C. Wagner. — *J. Electrochem. Soc.*, 1957, **104**, 379.
(101) A. Sator. — *Compt. Rend.*, 1952, **234**, 2283.
(102) C. Tubandt, H. Reinhold et G. Liebold. — *Z. anorg. Chem.*, 1931, **197**, 225.
(103) C. Wagner. — *Z. phys. Chem.*, 1933, B **21**, 25; 1936, B **32**, 447; *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 851. *J. Electrochem.*, 1952, **99**, 346 C; *Z. Electrochem.*, 1956, **60**, 4. *Proc. 7 th Meeting Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinetics.* Lindau, 1955, p. 361; (Butterworth Scientific Publications, London, 1957). *J. Chem. Phys.*, 1597, **26**, 1957.
(104) M. H. Hebb. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 185.
(105) A. Wachter. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 919, 2271, 4609.
(106) O. Kubaschewski et O. Huchler. — *Z. Elektrochem.*, 1948, **52**, 170.
(107) M. B. Panish, F. F. Blankenship, W. R. Grimes et R. F. Newton. — *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1325; 1959, **63**, 668.
(108) C. Tubandt et S. Eggert. — *a*) *Z. anorg. Chem.*, 1920, **110**, 196; *b*) *Z. anorg. Chem.*, 1921, **115**, 105.
(109) E. Koch et C. Wagner. — *Z. phys. Chem.*, 1937, B **38**, 295.
(110) B. Ilschner. — *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 1109.
(111) F. C. Brown. — *J. Phys. Chem. Solids.*, 1958, **4**, 206.
(112) Z. Gyulai. — *Z. Physik.*, 1931, **67**, 812.
(113) W. Seith. — *Z. Physik.*, 1929, **56**, 802; 1929, **57**, 869.
(114) A. P. Palkin et G. F. Zhilenko. — *Acta Univ. Voronegiensis* (*U.S.S.R.*), 1939, **10** n° 4. *Sect. Chem.*, 71.
(115) C. Wagner et K. E. Zimens. — *Acta Chem. Scand.*, 1947, **1**, 539.
(116) R. H. Gerke. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 1684.
(117) A. Dangoumeau. — *Microbroyeur Prolabo.*

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 9

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — *FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES SOLIDES*

A. — *Chaleurs spécifiques* 10
I. — Chaleur spécifique à température ordinaire (loi de Dulong et Petit) 10
II. — Variation de la chaleur spécifique avec la température 10
III. — Variation de $(C_P - C_V)$ avec la température 12

B. — *Enthalpie* 12
C. — *Entropie* 12
D. — *Enthalpie libre* .....
I. — Calcul de l'enthalpie libre en fonction du coefficient de compressibilité 13
II. — Examen plus approfondi de l'approximation faite 13
III. — Enthalpie libre aux hautes pressions 14

CHAPITRE II. — *GÉNÉRALITÉS SUR LA THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS ENTRE SOLIDES*

I. — Analyse thermique. Température de réaction 15
II. — Domaine thermique des réactions entre solides 15
III. — Détermination des enthalpies et enthalpies libres standard de réaction 16
IV. — Incidence de la loi Neumann-Kopp sur les réactions à l'état solide 17
V. — Interprétation atomistique du sens des réactions entre solides 18

CHAPITRE III. — *SYSTÈMES UNIVARIANTS*

I. — Système soufre α-soufre β 19
II. — Système $A_1 + A_2 = A_3 + A_4$ 19

CHAPITRE IV. — *SYSTÈMES MULTIVARIANTS*

A — *Systèmes trivariants* 21
I. — Expériences de Tubandt et Reinhold 21
II. — Travaux de Wood 22

B. — *Systèmes divariants* 23

DEUXIÈME PARTIE

I. — ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES DIVARIANTS
$BaSO_4 + Me_2CO_3 = BaCO_3 + Me_2SO_4$

CHAPITRE I. — *ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

I. — Bibliographie 23
II. — Critique des travaux cités 25

CHAPITRE II. — *TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE*

I. — Préparation des réactifs 25
II. — Dosage utilisé 25
III. — Préparation des mélanges de poudre 26
IV. — Chauffage 26

CHAPITRE III. — *ÉTUDE DE LA RÉACTION* $BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$

A. — *Étude cinétique* 26
I. — Mélanges stoechiométriques 26
II. — Mélanges non stoechiométriques 27
III. — Conclusion 27

B. — *Étude thermodynamique* 28
I. — Étude réactionnelle des mélanges $BaSO_4$ + A Na_2CO_3 à 700° C 28
II. — Étude réactionnelle des mélanges $BaCO_3$ + B Na_2SO_4 à 700° C 29
III. — Interprétation des résultats 30
IV. — Calcul de l'enthalpie libre de réaction 31
V. — Variation de la constante d'équilibre avec la température 32
VI. — Équilibre à l'état fondu 32
VII. — Étude des solutions solides susceptibles de se former au cours de la réaction 32

C. — *Étude de la solution solide* $Na_2(SO_4, CO_3)$ *par les rayons* X 33
I. — Bibliographie 33
II. — Technique expérimentale 33
III. — Résultats 34
IV. — Discussion des résultats 34

D. — *Action de la compression et du broyage* 35
I. — Action de la compression 35
II. — Action du broyage 35

CHAPITRE IV. — *ÉTUDE DE LA RÉACTION* $BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$

I. — Étude réactionnelle des mélanges $BaSO_4$ + A K_2CO_3 à 650° C 36
II. — Étude réactionnelle des mélanges $BaCO_3$ + B K_2SO_4 à 650° C 37
III. — Interprétation des résultats 37
IV. — Étude de l'équilibre à 700° C 37
V. — Calcul des enthalpies de réaction 38
VI. — Équilibre chimique des mélanges fondus 38

II. — ÉTUDE THERMODYNAMIQUE D'UN SYSTÈME UNIVARIANT

$$BaCO_3 + Li_2SO_4 = BaSO_4 + Li_2CO_3.$$

III. — ÉTUDE DE SYSTÈMES TRIVARIANTS

$$BaSO_4 + Me_2CrO_4 = BaCrO_4 + Me_2SO_4$$
$$PbSO_4 + Me_2CrO_4 = PbCrO_4 + Me_2SO_4.$$

CHAPITRE I. — *TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE*

I. — Préparation des réactifs 39
II. — Dosage utilisé 39
III. — Chauffage des mélanges poudreux 40

CHAPITRE II. — *ÉTUDE DES ÉQUILIBRES* $BaSO_4 + Me_2CrO_4 = BaCrO_4 + Me_2SO_4$

A. — *Équilibre* $BaSO_4 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + K_2SO_4$ 40
I. — Étude réactionnelle des mélanges $BaSO_4$ + A K_2CrO_4 à 750 °C 40
II. — Étude réactionnelle des mélanges $BaCrO_4$ + B K_2SO_4 à 750 °C 41
III. — Interprétation des résultats 41

B. — *Équilibre* $BaSO_4 + Na_2CrO_4 = BaCrO_4 + Na_2SO_4$ 41
I. — Résultats 41
II. — Interprétation des résultats 42

C. — *Évaluation des enthalpies libres de réaction et de formation des composés à l'état solide* 42
I. — Validité de l'hypothèse des solutions solides parfaites 42
II. — Calcul des enthalpies libres de réaction 42
III. — Détermination de l'enthalpie libre de formation de $BaCrO_4$ à 298° K à partir de la réaction I 43
IV. — Détermination de l'enthalpie libre de formation de $BaCrO_4$ à 298° K à partir de la réaction II 43
V. — Détermination de l'enthalpie libre de formation de $BaCrO_4$ à partir du produit de solubilité 43

CHAPITRE III. — *ÉTUDE DES ÉQUILIBRES* $PbSO_4 + Me_2CrO_4 = PbCrO_4 + Me_2SO_4$

A. — *Équilibre* $PbSO_4 + Na_2CrO_4 = Na_2SO_4 + PbCrO_4$ 43
I. — Évaluation de l'enthalpie libre de réaction 43
II. — Enthalpie libre de réaction à partir de la constante d'équilibre 43

B. — *Équilibre* $PbSO_4 + K_2CrO_4 = K_2SO_4 + PbCrO_4$ 44
I. — Évaluation de l'enthalpie libre de réaction 44
II. — Enthalpie libre de réaction à partir de la constante d'équilibre 44

C. — *Limite de la méthode utilisée pour l'évaluation des enthalpies libres de réaction* 44

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE I. — *ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES PILES A ÉLECTROLYTES SOLIDES*

A. — *Généralités sur les piles à électrolytes solides* 45
I. — Différentes sortes de piles à électrolytes solides 45
II. — Réalisation des piles 45
III. — Théorie des piles à l'état solide 46
IV. — Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction 46

B. — *Étude de la pile* $Pb/PbCl_2/AgCl/Ag$ 47
I. — Travaux de Haber et Tollockzo (1904) 47
II. — Travaux de Katayama (1908) 47
III. — Travaux de Reinhold (1928) 47
IV. — Travaux de Wachter (1932) 48
V. — Travaux de Croatto et Bruno (1947) 48
VI. — Travaux de Sator (1952) 48
VII. — Conclusion 48

CHAPITRE II. — *ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PILE* $Pb/PbCl_2/AgCl/Ag$

I. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

A. — *Piles préparées par fusion des sels* 49
I. — Réalisation des piles 49
II. — Dispositif de chauffage. Mesure de la température 49
III. — Mesures électriques 49

B. — *Piles préparées avec le chlorure de plomb à l'état poudreux* 49

C. — *Piles réalisées avec des pastilles* 49
I. — Réalisation des piles 49
II. — Dispositif de chauffage. Mesure des forces électromotrices 50

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

A. — *Piles préparées par fusion des sels* 50
I. — Piles avec conducteur de platine à la cathode 50

II. — Piles avec conducteur de tungstène à la cathode 51
III. — Piles du type Wachter 51

B. — *Piles avec le chlorure de plomb à l'état poudreux* 52

C. — *Piles réalisées avec des pastilles* 52

I. — Piles à conducteur de platine à la cathode 52
II. — Piles à conducteur de tungstène à la cathode 52
III. — Piles à conducteur d'argent à la cathode 53

Chapitre III. — *DISCUSSION DES RÉSULTATS*

I. — Reproductibilité des expériences 54
II. — Comparaison des résultats avec les données thermodynamiques 54
III. — Comparaison des résultats des piles à électrolytes solides et des piles à électrolytes en solution aqueuse 55

Conclusion 56

Bibliographie 56

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« *Étude thermodynamique des phénomènes irreversibles* ».

Vu et approuvé :
Bordeaux, le 10 Mai 1960.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. BRUS.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 15 Mars 1960.
Le Recteur de l'Académie,
E. Delage.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1960).